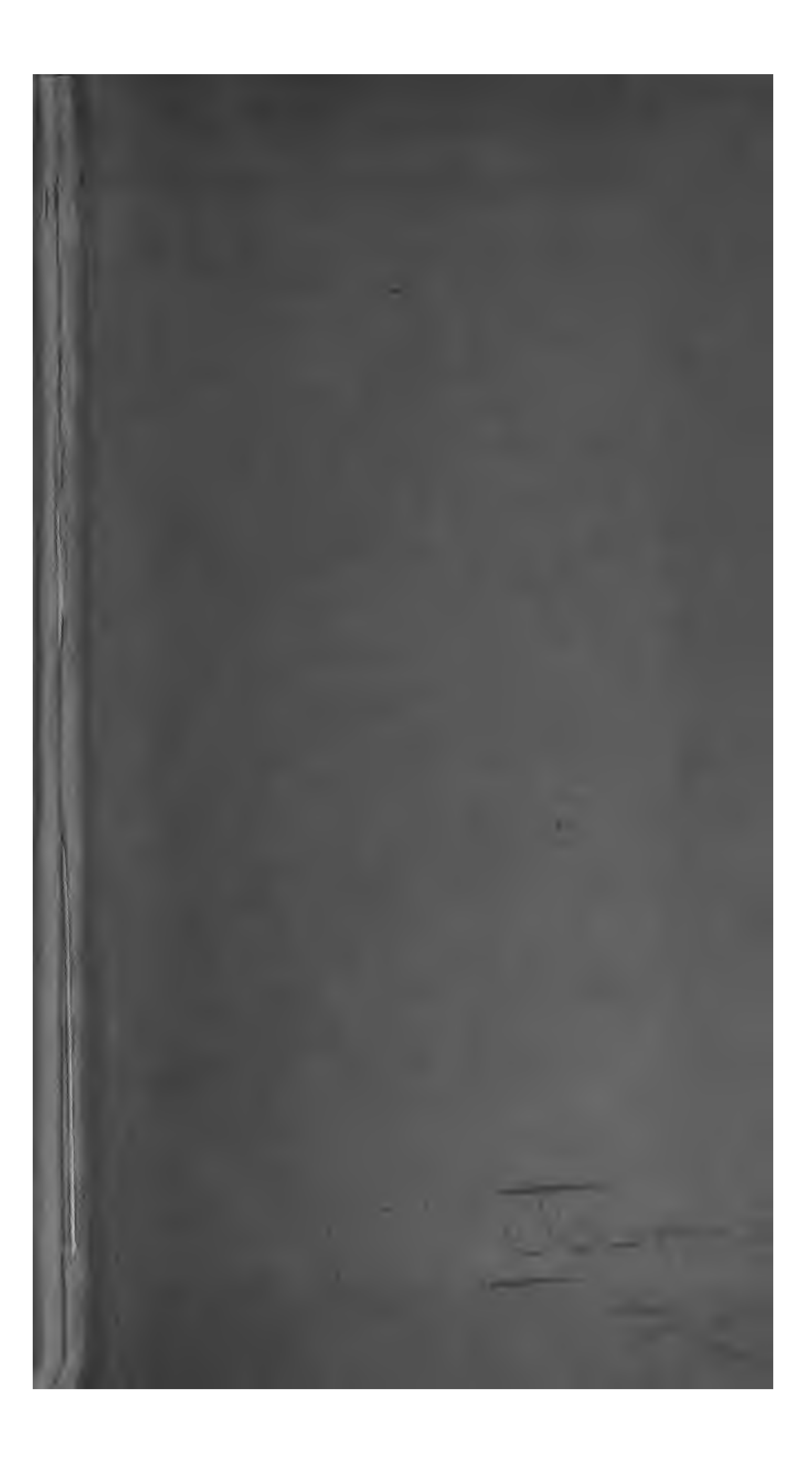












JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

JAHRGANG 1852.

ERSTER BAND.



LEIPZIG 1852.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

FÜNF UND FUNFZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BAER, FRESENIUS, GERHARDT, OSANN, FÜRST ZU SALM-HORSTMAR, SCHÖNBEIN, ULLGREN, WAGNER, WERTHER, WILDENSTEIN.

LEIPZIG 1852.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des fünf und funfzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

I.

Aus einer am 29. Oct. und 12. Nov. 1851 der naturforschenden Gesellschaft in Basel gemachten Mittheilung.

Von

C. F. Schoenbein.

I.

Ueber den Einfluss des Quecksilbers auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffs.

Die Fähigkeit des Quecksilbers durch blosse Berührung den gewöhnlichen Sauerstoff so zu verändern, dass er gegen frische Guajaktinctur wie das durch Electricität oder Phosphor erregte Gas (Ozon) sich verhält, liess vermuthen, dass unter dem Berührungseinflusse des gleichen Metalles das Sauerstoffgas auch noch zu anderartigen Oxydationswirkungen bestimmt werden könne und nachstehende Angaben mögen zeigen, ob dem so sei.

Jodzink. Unter den Ergebnissen der Versuche, welche ich mit einigen Jodmetallen angestellt, erwähne ich zuerst derjenigen, die mit dem Jodzink erhalten wurden, weil dieselben sehr einfach und so zu sagen typisch sind.

Bekanntlich wirkt das gewöhnliche Sauerstoffgas nicht merklich zersetzend auf die Lösung dieses Salzes ein; es thut diess aber wohl der erregte Sauerstoff, welcher mit dem Metalle des Salzes zu Zinkoxyd sich vereiniget unter Ausscheidung von Jod. Schüttelt man ozonisirte Luft mit Jodzinklösung, so verschwindet augenblicklich aus jener das Ozon, färbt sich in Folge des ausgetretenen Jodes die Flüssigkeit braungelb und wird dieselbe getrübt durch das gebildete Zinkoxyd. Wird nun die so veränderte Salzlösung mit einigem Quecksilber geschüttelt, so entfärbt sich dieselbe wieder, weil das Metall mit dem freigewor-

denen Jod zu Jodquecksilber sich vereiniget, welches mit einem Theil des unzersetzt gebliebenen Jodzinkes zu einem Doppelsalz zusammen tritt. Das Endergebniss dieser Reactionen ist demnach Bildung von Jodquecksilberzink und Zinkoxyd.

Würde das mit Quecksilber in Berührung gesetzte gewöhnliche Sauerstoffgas wie das Ozon auf die Jodzinklösung einwirken, so müsste bei der Behandlung der letztern mit Quecksilber und Sauerstoffgas oder atmosph. Luft ebenfalls Jodquecksilberzink und Zinkoxyd gebildet werden. Diess geschieht in der That auch; denn schüttelt man etwa ein Viertelpfund reinen Quecksilbers mit ungefähr einer Unze concentrirter Jodzinklösung und atmosph. Luft einige Minuten lang lebhaft zusammen, so zeigt sich letztere schon etwas getrübt in Folge des gebildeten Zinkoxydes und enthält dieselbe nachweisbare Mengen von Jodquecksilberzink. Natürlich mehrt sich dieses Doppelsalz und das Zinkoxyd bei fortgesetztem Schütteln der Flüssigkeiten mit atmosph. Luft.

Dass unter den erwähnten Umständen anfänglich das Jod aus dem Jodzink mittelst des durch Quecksilber erregten Sauerstoffs abgeschieden wird und in Folge hiervon erst die Bildung des Jodquecksilberzinks stattfindet, scheint mir aus folgender Thatsache hervorzugehen. Hat man etwas concentrirte Jodzinklösung mit Quecksilber und atmosph. Luft einige Minuten lang geschüttelt, so erscheint jene farblos und, wie schon bemerkt worden, durch Zinkoxyd etwas getrübt; lässt man nun das Ganze ruhig stehen, so färbt sich allmählich (etwa im Laufe einer halben Stunde) die über dem Metalle stehende Flüssigkeit gelb und besitzt diese jetzt die Eigenschaft den Stärkekleister zu bläuen, was die Anwesenheit freien Jodes in der Salzlösung darthut. Woher nun dieses freie Jod? Nach meinem Dafürhalten von dem erregten Sauerstoff, der vom Schütteln her noch am Quecksilber haftend wie Ozon auf die überstehende Salzlösung einwirkt, d. h. Jod aus dem Jodzink ausscheidet. Dieses Jod wird da, wo es mit dem Quecksilber nicht in unmittelbare Berührung zu stehen kommt, sich frei erhalten und daher die Salzlösung gelb, den Stärkekleister blau färben können. Schüttet man jetzt die gelbe Flüssigkeit aufs neue mit dem untenstehenden Quecksilber zusammen, so entfärbt sie sich augenblicklich wieder, zu gleicher Zeit auch die Fähigkeit verlierend die Stärke zu bläuen,

weil natürlich unter diesen Umständen das frei gewordene Jod mit dem Metalle sich verbindet.

Bemerkenswerth ist noch die Thatsache, dass bei Anwendung einer stark verdünnten Jodzinklösung während des Schüttelns mit Quecksilber und atmosph. Luft eine grüne pulverförmige Materie sich abscheidet, welche ein Gemeng von Quecksilberjodür und Zinkoxyd ist.

Jodeisen. Die Lösung dieses Salzes verhält sich zur ozonisirten Luft wie diejenige des Jodzinks: es wird unter diesen Umständen augenblicklich Eisenoxydhydrat gebildet und Jod ausgeschieden. Ein dem Jodzink ähnliches Verhalten zeigt auch das gelöste Jodeisen bei seiner Behandlung mit Quecksilber und Sauerstoffgas oder atmosph. Luft; denn schüttelt man diese Materien zusammen, so erzeugt sich Jodquecksilbereisen und wird Eisenoxyd nebst einigem grünen Quecksilberjodür ausgeschieden, letzteres um so reichlicher, je weniger concentrirt die angewendete Jodeisenlösung ist. Lässt man etwas Jodeisenlösung, nachdem sie vorher mehrere Minuten lang mit Quecksilber und atmosph. Luft lebhaft geschüttelt worden, einige Zeit stehen, so vermag jene ebenfalls den Stärkekleister zu bläuen.

Jodkalium. Von diesem Salz ist wohl bekannt: dass aus ihm die ozonisirte Luft augenblicklich Jod abscheidet; man erhält daher Jodquecksilberkalium, wenn man erst Jodkaliumlösung mit ozonisirter Luft zusammen bringt und dann die hierdurch braungelb gewordene Flüssigkeit häufig allein mit reinem Quecksilber schüttelt.

Ganz das gleiche Ergebniss wird erhalten beim Schütteln der Jodkaliumlösung mit gewöhnlichem Sauerstoffgas oder atm. Luft und reinem Quecksilber. In kurzer Zeit zeigt sich unter diesen Umständen die Salzlösung Jodquecksilberkaliumhaltig und etwas alkalisch.

Da Jodkaliumlösung und Quecksilberoxyd sich ebenfalls in Jodquecksilberkalium und Kali umsetzen, so kann man auch sagen, dass freies Quecksilber in Berührung mit freiem Sauerstoff gerade so wie wirklich oxydirtes Quecksilber zur Jodkaliumlösung sich verhalte.

Andere als die oben erwähnten Jodmetalle habe ich gegen Quecksilber und Sauerstoffgas noch nicht geprüft; es ist aber wohl kaum daran zu zweifeln, dass alle metallischen Jodverbin-

dungen, aus welchen die ozonisirte Luft Jod abscheidet, dem Jodzink, Jodeisen und Jodkalium ähnlich sich verhalten werden.

Kaliumeisencyanür. Die Lösung dieses Salzes setzt sich bekanntlich mit Quecksilberoxyd in Cyanquecksilbereisenkalium, Eisenoxyd und Kali um; beim Schütteln dieser Lösung mit Quecksilber und atmosph. Luft entstehen die gleichen Erzeugnisse, nur natürlich etwas langsam.

Schwefelwasserstoff. Dass diese Verbindung in Berührung mit Sauerstoffgas und Wasser schon in der Dunkelheit unter Bildung von Wasser und Ausscheidung von Schwefel allmählich zerlegt wird, ist längst bekannt; dass beleuchteter Sauerstoff etwas rascher diese Zersetzung bewerkstelliget, glaube ich aus einigen meiner eigenen Beobachtungen folgern zu dürfen und dass das Ozon unabhängig von allem Lichteinfluss den Schwefelwasserstoff eben so augenblicklich zerstört, als diess das Chlor thut, habe ich schon vor Jahren gezeigt.

Die so auffallenden Wirkungen, welche der mit Quecksilber in Berührung stehende Sauerstoff auf die frische Guajaktinctur und die Lösungen der vorhin erwähnten Jodmetalle hervorbringt, musste es mir wahrscheinlich machen, dass das gleichbeumständete Sauerstoffgas verhältnissmässig rasch auch den Schwefelwasserstoff zersetzen, sich hierbei Wasser bilden der ausgeschiedene Schwefel mit Quecksilber sich verbinden, also auch hier wieder Quecksilber neben Sauerstoffgas gestellt wie das wirklich oxydirte Metall zum Schwefelwasserstoff sich verhalten werde.

Zuerst überzeugte ich mich, dass vollkommen luftfreies Quecksilber gegen gleichbeschaffenen Schwefelwasserstoff unwirksam sei, d. h. bei der Berührung beider Flüssigkeiten kein Schwefelquecksilber gebildet werde und fand dann, dass bei Anwesenheit von Sauerstoffgas die Sache anders sich verhalte.

Schüttelt man in einer geräumigen Flasche etwa eine Unze gewöhnlicher wässriger Schwefelwasserstoffsäure mit einem Viertelpfund reinen Quecksilbers und Sauerstoffgas oder atmosph. Luft lebhaft zusammen, so färbt sich jene Flüssigkeit ziemlich rasch grauschwarz in Folge des sich bildenden Schwefelquecksilbers und wird dieselbe bei hinreichend langem Schütteln mit Sauerstoffgas u. s. w. ihres Schwefelwasserstoffs gänzlich beraubt.

Dass unter den erwähnten Umständen Schwefelquecksilber entsteht, ist allerdings eine längst bekannte Thatsache; dieselbe hat man aber nach meinem Dafürhalten bis jetzt nicht richtig gedeutet.

Nach den gewöhnlichen Erklärungsweisen würde man sagen, dass zwar das Quecksilber für sich allein dem Hydrothion den Schwefel nicht zu entziehen vermöge; lasse man aber gleichzeitig auch noch Sauerstoffgas auf den Schwefelwasserstoff einwirken, so werde letzterer gleichsam zwischen zwei chemische Feuer gestellt: auf der einen Seite ziehe das Quecksilber den Schwefel, auf der andern Seite das Sauerstoffgas den Wasserstoff an und was die einfache Verwandtschaft des Quecksilbers zum Schwefel nicht bewerkstelligen könne, das bringe dieses gedoppelte Affinitätsspiel zu Stande.

Meine Beobachtungen über die Erregung der chemischen Thätigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffgases durch Quecksilber, Silber u. s. w. führen mich, wie bereits schon angedeutet, zu einer andern Ansicht über die Ursache der fraglichen Zersetzung und es sei mir gestattet dieselbe hier näher zu entwickeln.

Gewöhnliches Sauerstoffgas vermag nach meiner Meinung dem Schwefelwasserstoff eben so wenig den Wasserstoff, als das Quecksilber den Schwefel zu entziehen. Soll der freie Sauerstoff den Wasserstoff des Hydrothions oxydiren, so muss jener auf irgend eine Weise erst chemisch erregt werden, sei es durch den Einfluss des Lichtes oder der Electricität, sei es durch denjenigen oxydirbarer Materien z. B. des Phosphors u. s. w. Wie in einer früheren Mittheilung schon bemerkt worden, übt der Schwefelwasserstoff als oxydirbare Materie für sich allein schon, wenn nicht in hohem doch merklichem Grade einen erregenden Einfluss auf das mit ihm in Berührung gesetzte Sauerstoffgas aus, was aus der Thatsache erhellt, dass ein Gemenge von Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffgas durch Indigolösung gefärbte Leinwand allmählich bleicht, d. h. das Indigoblau zerstört, wie diess das Ozon thut.

Und eben dieser Einfluss ist es, welchem wir es nach meiner Ansicht beizumessen haben, dass schon in der Dunkelheit der Wasserstoff des Hydrothions durch gewöhnlichen Sauerstoff gerade so zu Wasser oxydirt wird, wie der Phosphor in Be-

rührung mit atmosph. Luft zu phosphorichter Säure. Der Unterschied zwischen Schwefelwasserstoff und Phosphor besteht in dieser Beziehung hauptsächlich nur darin, dass dieser Körper stärker als jener erregend auf das Sauerstoffgas einwirkt.

Wird zu dem vom Schwefelwasserstoff selbst ausgeübten Einflusse noch derjenige des Quecksilbers gefügt, so müssen beide zusammen stärker wirken, als nur einer derselben, wesshalb auch der Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Quecksilber durch Sauerstoffgas rascher zersetzt wird, als diess bei Abwesenheit des Metalles geschieht.

In Bezug auf die vorliegende Frage scheint mir das Verhalten des von Sauerstoff umgebenen Goldes und Platins gegen Schwefelwasserstoff entscheidend zu sein. Letztere Verbindung wird unter diesen Umständen ebenfalls augenblicklich zersetzt; es entsteht hierbei Wasser, aber kein Schwefelmetall; denn der ausgeschiedene Schwefel lagert sich nur mechanisch auf dem Gold oder Platin ab. An dieser raschen Zersetzung des Hydrothions kann daher die Affinität der beiden genannten Metalle zum Schwefel wohl keinen Theil haben, und wird jene nach meinem Ermessen einzig und allein durch den vom Gold oder Platin erregten Sauerstoff bewerkstelliget.

Da, wie wir jetzt wissen, das Quecksilber in ähnlicher Weise das Sauerstoffgas erregt, wie diess die beiden letzt erwähnten Metalle thun, so dürfen wir, denke ich, wohl annehmen, dass ähnlich dem Gold oder Platin auch das Quecksilber, unabhängig von seiner Verwandtschaft zum Schwefel, die Zersetzung des Hydrothions zu bewirken vermöge.

Und wenn bei dieser Zersetzung Schwefelmetall gebildet wird, während ein Gleiches bei Anwendung von Gold oder Platin nicht geschieht, so ist dies einfach dem Umstande zuzuschreiben, dass beim Schütteln das flüssige Quecksilber mit dem ausgeschiedenen äusserst fein zertheilten Schwefel leicht sich verbinden kann.

Manche chemischen Erscheinungen sucht man durch die Annahme einer sogenannten prädisponirenden Affinität zu erklären und einer solchen Ansicht folgend möchte man vielleicht geneigt sein auch die Thatsache, dass die mit Quecksilber und Sauerstoffgas behandelten Lösungen der oben genannten Jod-

metalle Doppelsalze erzeugen, von der Affinität des Jodzinks u. s. w. zum Jodquecksilber abzuleiten.

Abgesehen von der Schwierigkeit sich vorzustellen, wie Substanzen eine chemische Anziehung ausüben sollen gegen Verbindungen, die noch nicht gebildet sind, zeigt uns das Verhalten des mit Quecksilber in Berührung gesetzten Sauerstoffgases gegen die Guajaktinctur einen Fall chemischer Wirkung, welcher auf keine prädisponirende Verwandschaft sich zurückführen lässt irgendwie ähnlich derjenigen, welche man etwa noch im Jodzink u. s. w. gegen Jodquecksilber annehmen könnte.

In dem fraglichen Falle spielt das Quecksilber allem Anschein nach nur die Rolle eines Sauerstofferregers und geht das Metall mit dem Guajak keine chemische Verbindung irgend einer Art ein. Wie wir aber gesehen haben, reicht der vom Quecksilber auf den Sauerstoff ausgeübte Einfluss, durch welchen das Guajak gebläut wird, auch vollkommen hin, um Jod aus Jodzink, Schwefel aus dem Hydrothion abzuscheiden und somit auch die Bildung von Jodquecksilberzink, Schwefelquecksilber zu veranlassen.

Daher scheint es mir durchaus nicht nöthig zu sein, seine Zuflucht zu prädisponirenden und anderartigen Affinitäten zu nehmen, um die Bildung der genannten Verbindungen begreiflich zu machen: es genügt hierfür die Annahme, dass das Quecksilber nach Art des Phosphors oder der Electricität das gewöhnliche Sauerstoffgas chemisch errege.

Wenn aber das Quecksilber, wie das Silber Gold und Platin einen solchen Einfluss auf das Sauerstoffgas ausübt, so lässt sich vermuthen, dass auch noch andere Metalle ein ähnliches Vermögen besitzen, und eben hierauf dürfte die beim Zusammentreffen vieler Metalle mit feuchtem Sauerstoff- und Schwefelwasserstoffgas erfolgende Bildung metallischer Sulfüre und auch die wohl bekannte Thatsache beruhen, dass manche Schwefelmetalle durch feuchte atmosph. Luft nach und nach in Sulfate verwandelt werden. Die in solchen Sulfüren vorhandenen Metalle mögen als Sauerstofferreger wirken und dadurch ihre eigene Oxydation sowohl als diejenige des mit ihnen vergesellschafteten Schwefels bewirken.

Kommt hierzu noch die erregende Wirkung des Lichtes, so wird diese Umwandlung beschleunigt, wie diess meine vorjähri-

gen mit Schwefelblei, Schwefelarsen u. s. w. erhaltenen Ergebnisse zeigen; und wird vollends durch Electricität oder Phosphor das Sauerstoffgas bis zum höchsten Grade seiner chemischen Erregtheit gesteigert, so muss ein so beschaffener Sauerstoff die Schwefelmetalle noch rascher in Sulfate überführen, wie diess nach meinen Erfahrungen in der That auch geschieht; denn Papierstreifen durch Schwefelblei, Schwefelarsen u. s. w. gefärbt, werden in stark ozonisirter Luft rasch gebleicht, d. h. die darin enthaltenen Schwefelmetalle oxydirt.

Zu der gleichen Klasse von chemischen Erscheinungen gehört wohl auch die langsame Oxydation, welche einige Oxydulhydrate oder deren Salze, z. B. diejenigen des Eisens und Zinnes an der Luft erleiden, wie bei genauerer Untersuchung es überhaupt sich herausstellen dürfte, dass noch viele andere Erscheinungen, namentlich aber alle die schon bei gewöhnlicher Temperatur in der atmosph. Luft stattfindenden Oxydationen z. B. das Rosten der Metalle, die Umwandlung des Weingeistes in Essigsäure, die Oxydation des Blutes u. s. w., in das Gebiet der Erregungsphänomene gehören, oder wenn man lieber will in dasjenige der allotropischen Modificationen, welche die einen Materien in andern durch blosse Berührung verursachen.

Mit jedem Tage häuft sich die Zahl der Fälle, für welche der vom Phosphor auf das gewöhnliche Sauerstoffgas ausgeübte Einfluss typisch ist, und in kurzer Zeit, denke ich, werden zu den schon bekannten Thatsachen dieser Art noch viele neue kommen, dass man wohl nicht wird umhin können, diesem chemischen Erscheinungsgebiet mehr Aufmerksamkeit zu schenken, als man es bisher gethan. Allerdings ist das Fundamentalphänomen der Sauerstofferregung, werde es durch Licht, Electricität oder Phosphor verursacht, ein noch durchaus geheimnissvolles und unbegriffenes.

Sind aber nicht auch andere schon längst gekannte Grunderscheinungen für uns dermalen noch in ein gleiches Dunkel gehüllt? Oder welcher Physiker weiss denn zu sagen, warum durch Reiben u. s. w. die Körper electrisch erregt werden, warum bei der chemischen Verbindung der Stoffe sich Wärme entwickelt, warum die Materien gegen einander gravitiren u. s. w?

Trotz der Unbegreiflichkeit dieser und anderer Grundphänomene benutzen wir aber dieselben dennoch zur Erklärung von

hundert und hundert Thatsachen; und was sind denn in den meisten Fällen unsere sogenannten Erklärungen anders als ein Zurückführen einzelner Erscheinungen auf ein Fundamentalphänomen, das eben, weil es ein solches noch für uns ist, nicht weiter zurückgeführt oder erklärt werden kann.

Da ich die Veränderung, welche das gewöhnliche Sauerstoffgas unter dem Einflusse des Phosphors erleidet, als typisch für eine grosse Anzahl von Fällen ansehe, d. h. als eine fundamentale chemische Thatsache betrachte, so lege ich derselben auch eine theoretische Bedeutung bei und glaube, dass wir zunächst die Lehre von der chemischen Erregung des Sauerstoffes, durch Berührung gewichtiger Materien bewerkstelliget, trotz ihrer Unbegreiflichkeit in die Wissenschaft einzuführen haben, wie diess mit Bezug auf die Wärme, Electricität und das Licht schon längst geschehen ist.

Zum Schluss noch einige Bemerkungen.

Nach den jetzt herrschenden Vorstellungen beruht die chemische Verbindung verschiedenartiger Materien auf einer innigen Aneinanderlagerung ihrer vermeintlichen Atome und liegt zwischen dem Acte einer solchen *juxta positio* heterogener Molecüle und dem Zustande, worin sich diese vor ihrer chemischen Vereinigung befunden, Nichts inne. Die Atome des Phosphors z. B. sind von denen des Sauerstoffgases entweder noch räumlich getrennt, oder aneinander gekuppelt, d. h. chemisch verbunden. Von mittlern Zuständen dieser Atome weiss man, da dieselben als absolut unveränderlich gedacht werden, natürlich nichts zu sagen.

Die Veränderung, welche das Sauerstoffgas beim Electrisiren oder in Berührung mit Phosphor, Quecksilber u. s. w. erleidet, zeigt aber in augenfälligster Weise, dass in jenem Gas, ehe es chemische Verbindungen eingeht, z. B. mit dem Phosphor, Guajak, Indigoblau u. s. w., ein Vorgang stattfindet, von dem wir vor der Entdeckung des Ozons und dessen Beziehungen zum gewöhnlichen Sauerstoffgas nichts gewusst haben. Shakespeare sagt, dass zwischen Himmel und Erde noch viele Dinge vorhanden seien, von denen die Philosophen sich nichts träumen lassen, und so dürfte es auch zwischen dem Zustande, in welchem zwei Materien nach erfolgter chemischer Verbindung existiren und demjenigen, worin sie sich in ihrer Gesondertheit befinden, noch

Mittelzustände geben, von denen die heutige Chemie ebenfalls noch keine Ahnung hat.

Es könnte sich später zeigen, dass die Bildung einer jeden chemischen Verbindung nur der Schlussact einer Reihe von Thätigkeiten oder Veränderungen ist, die zwischen den Körpern von dem Augenblicke an beginnen, wo sie mit einander in Berührung gerathen und welche erst dann endigen, wenn die neue Materie (Verbindung) gänzlich zu Stande gebracht ist.

Und möglicher, für mich wahrscheinlicher Weise machen gerade diejenigen Vorgänge, welche in den Stoffen unmittelbar vor ihrer sogenannten chemischen Vergesellschaftung stattfinden, den wichtigsten Theil der Chemie, die eigentliche Dynamik dieser Wissenschaft aus.

Dass wir über dieses Erscheinungsgebiet bis jetzt noch so wenig wissen, erklärt sich theils aus der allgemeinen Herrschaft atomistischer Hypothesen, welche consequent mit sich selbst die chemischen Phänomen von einem rein mechanisch räumlichen Gesichtspuncte aus, d. h. die chemische Verbindung als ein blosses Zusammenjochen von Atomen verschiedenartiger Materien und die chemische Zersetzung als ein Zerreissen aneinander haftender heterogener Moleküle betrachten müssen; theils aber auch aus der grossen Schwierigkeit, Erscheinungen wahrzunehmen, welche so rasch verlaufen.

Dem Anschein nach vergeht keine messbare Zeit zwischen dem Augenblicke, wo zwei mit einander in Berührung gerathene Stoffe noch getrennt sind und demjenigen, wo sie zu einer homogenen Materie vereiniget erscheinen.

Wie nun von Vorgängen und Veränderungen, welche zwischen diesen beiden einander so nahe liegenden Momenten in den sich berührenden Stoffen Platz greifen, eine sichere Kenntniss erhalten? Ich behalte mir vor, bei einem andern schicklichen Anlass auf diese keineswegs müssige Frage zurückzukommen.

Nachtrag. Es ist im Vorstehenden gezeigt worden; dass gegen Jodkalium, Schwefelwasserstoff u. s. w. metallisches Quecksilber in Berührung mit freiem Sauerstoffgas wie das wirklich oxydirte Metall sich verhält. Weitere Fälle dieser Art sind folgende.

Chlorwasserstoff. Wie lange man auch luftfreie Salzsäure mit Quecksilber in Berührung lassen mag, so werden diese Ma-

terien nicht aufeinander einwirken, d. h. wird kein Chlorquecksilber entstehen und Wasserstoff ausgeschieden. Schüttelt man aber beide Substanzen mit Sauerstoffgas oder atm. Luft, so trübt sich bald die Salzsäure in Folge der Bildung von Calomel, woraus erhellt, dass Quecksilber und freies Sauerstoffgas auf Chlorwasserstoff wie auf Schwefelwasserstoff wirken.

Ob ich gleich die Versuche noch nicht angestellt habe, so zweifle ich doch nicht im Geringsten daran, dass Quecksilber, mit Sauerstoffgas und Bromwasserstoff oder Jodwasserstoffsäure geschüttelt, Brom- oder Jodquecksilber bilden würde.

Cyanwasserstoff. Bei völligem Ausschluss freien Sauerstoffgases ist das Quecksilber ohne alle Wirkung auf die wässrige Blausäure; schüttelt man aber beide letztern mit dem genannten Gas oder mit atm. Luft zusammen, so wird die Säure quecksilberhaltig, d. h. bildet sich Cyanquecksilber.

Es ist kaum nöthig zu sagen, dass eine gegebene Menge von Salzsäure oder Blausäure, hinreichend lange mit Quecksilber und Sauerstoffgas geschüttelt, gänzlich verschwindet; und ebenso versteht es sich von selbst, dass unter den erwähnten Umständen die Bildung von Quecksilberchlorür und Cyanquecksilber nur langsam erfolgt.

Berlinerblau. Beim Schütteln in Wasser fein zertheilten reinen Berlinerblaues mit Quecksilber und Sauerstoffgas oder atm. Luft wird Cyanquecksilber und Eisenoxyd gebildet, welche Reaction aber ebenfalls sehr langsam erfolgt.

II.

Ueber den Einfluss des Phosphors auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffs.

Neulich gab ich an, dass ein Gewichtstheil Phosphor während seiner langsamen Verbrennung in atmosphärischer Luft so viel freies Ozon erzeugt, dass damit 490 Gewichtstheile meiner Normalindigolösung zerstört werden könnten; ich habe aber seither gefunden, dass bei etwas abgeändertem Verfahren 660 Theile dieser Indigotinctur sich zerstören lassen.

Die Sache verhält sich nämlich so: Um allen im Versuch angewendeten Phosphor vollständigst, d. h. bis zur Phosphorsäure zu oxydiren, ist nothwendig, dass gegen das Ende der Operation (d. h. wenn einmal gegen 450 Theile der Indigolösung zer-

stört sind) die Flüssigkeit nahe bis zu ihrem Siedepunkt erhitzt und bei dieser Temperatur anhaltend mit atm. Luft geschüttelt werde. Es bedarf indessen selbst unter diesen Umständen noch stundenlangen Schüttelns um die (mittelbare) Bleichkraft des vorhandenen Phosphors zu erschöpfen, welche Erschöpfung eintritt, wenn aller Phosphor in Phosphorsäure verwandelt ist.

Da bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atm. Luft anfänglich phosphorichte Säure und erst aus dieser die Phosphorsäure entsteht und nach meinen Versuchen auch bei der Umwandlung der ersteren Säure in letztere Indigolösung zerstört wird, so erhellt hieraus die Nothwendigkeit, alle bei unserem Versuche sich bildende phosphorichte Säure in Phosphorsäure überzuführen, wenn man die ganze Menge Sauerstoffes, welche ein gegebenes Gewicht Phosphors während seiner langsamen Verbrennung zu erregen vermag, kennen lernen will.

Nachdem in der angegebenen Weise durch einen Gramm Phosphor 660 Grammen der Normalindigolösung zerstört waren, fügte ich noch weitere zehn Grammen Tinctur zu, wodurch natürlich das Ganze wieder grün gefärbt wurde; stundenlanges Schütteln der erhitzten Flüssigkeit mit atm. Luft vermochte aber die grüne Färbung nun nicht mehr in die braungelbe überzuführen, woraus ich schliessen musste, dass die Bleichkraft des Phosphors völlig erschöpft sei.

Da frühern Angaben gemäss während der Umwandlung eines Grammes schweflichter Säure in Schwefelsäure 125 Grammen der Normalindigolösung und bei der langsamen Oxydation eines Grm. Phosphors, wie so eben angegeben worden, 660 Grammen der gleichen Tinctur zerstört werden, so ergiebt sich hieraus, dass der Phosphor völlig fünf Mal so viel Sauerstoff erregt, als diess ein gleiches Gewicht schweflichter Säure thut, oder dass die Menge des in beiden Fällen erregten Sauerstoffes nahe zu wie die Sauerstoffmengen sich verhalten, mit welchen sich gleiche Gewichte schweflichter Säure und Phosphor bei ihrer Umwandlung in Schwefelsäure und Phosphorsäure verbinden, denn ein Gramm schweflichter Säure nimmt hierbei 0,25 Gramm und ein Gramm Phosphor (mit Schrötter die Aequivalentzahl dieses Elementes zu 31 angenommen) 1,29 Gramm Sauerstoff auf.

Ob in allen Fällen von Sauerstofferregung (durch leicht oxydirbare Körper) die Sauerstoffmengen, welche durch gleiche

Gewichte verschiedener Materien erregt werden, einfach proportional seien den Sauerstoffmengen, mit welchen diese Materien sich verbinden, während sie ihren erregenden Einfluss auf das Sauerstoffgas ausüben, lässt sich dermalen immer noch nicht sagen; jedenfalls aber ist die auf die schweflichte Säure und den Phosphor sich beziehende Thatsache aller Beachtung werth und kann dieselbe als Anhaltspunkt für weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand dienen. Das Erregungsvermögen irgend eines Körpers könnte möglicher Weise, auch wenn es ein solches Gesetz der Proportionalität gäbe, dennoch unerschöpflich und dessen (des Erregungsvermögens) scheinbare Beschränktheit nur durch den Umstand bedingt sein, dass der Körper selbst nach und nach von dem durch ihn erregten Sauerstoff oxydirt wird. Es scheint in der That zwei Klassen von Körpern zu geben, von denen die Eine unendliche Mengen Sauerstoff zu erregen im Stande ist, die Andere aber nur ein bestimmtes Quantum. Die edlen Metalle dürfen zur ersten, der Phosphor, die schweflichte Säure u. s. w. zur zweiten Klasse gehören.

Niemand wird wohl daran zweifeln, dass durch die kleinste Menge Platin oder Quecksilber jede Menge gewöhnlichen Sauerstoffgases so erregt werden könnte, dass dieses z. B. mit Guajak zu der bekannten blauen Verbindung sich zu vereinigen vermöchte; denn weil diese Metalle von dem durch sie erregten Sauerstoff nicht oxydirt werden, muss auch ihr Erregungsververmögen unverändert bleiben.

Würde der Phosphor ähnlich dem Platin den Sauerstoff nur erregen, nicht aber mit Letzterem sich verbinden, so müsste das Erregungsvermögen des Phosphors eben so unerschöpflich sein, wie dasjenige des erwähnten Metalles. Da dem aber nicht so ist und der Phosphor anfängt, von dem Augenblicke an, wo er die Erzeugung von Ozon veranlasst, durch Letzteres in Säure verwandelt zu werden, so begreift sich leicht, dass der einmal bis zum Maximum oxydirte Phosphor nicht mehr erregend auf gewöhnliches Sauerstoffgas einwirken kann.

Was die absolute Sauerstoffmenge betrifft, durch welche unsere 660 Grammen Normalindigolösung zerstört wurden, so habe ich dieselbe zu bestimmen gesucht durch die Menge chlorsauren Kalis, welche zur Zerstörung eines gegebenen Quantums der Tinctur erforderlich ist.

60 Gramm der Normallösung, stark mit Salzsäure versetzt, erhitzte ich nicht ganz bis zum Sieden und goss dann in kleinen Portionen eine titrirte Lösung des chlorsauren Kalis so lange zu, bis die Indigolösung braungelb geworden war. Als Mittel aus mehreren Versuchen fand ich, dass hierbei 0,1 Gramm des Salzes verbraucht wurden, woraus folgt, dass zur Zerstörung von 660 Grammen der Normalindigolösung 1,1 Gramm Kalichlorates nöthig gewesen wären.

Da wir nun den in diesem Salze enthaltenen Sauerstoff als die letzte Ursache der bewerkstelligten Indigozerstörung ansehen dürfen und in 1,1 Gramm chlorsauren Kalis 0,430 Gramm Sauerstoff enthalten sind, so schliessen wir, dass das Gewicht des Ozons, welches bei der Umwandlung eines Grammes Phosphor in Phosphorsäure gebildet, d. h. zur Zerstörung von 660 Grm. Indigolösung verbraucht wurde, ebenfalls 0,430 Grm. betragen habe.

Aus der Thatsache, dass ein Gramm Phosphor mit 1,290 Gramm Sauerstoff sich verbindet um Phosphorsäure zu bilden und hierbei 0,430 Gramm Ozon frei auftreten, ergiebt sich, dass die Menge des letztern zu der Menge des mit Phosphor verbundenen Sauerstoffes wie 1 : 3 sich verhalte. Da aber nach meiner Ansicht auch der Phosphor wie das Indigoblau nicht durch gewöhnliches, sondern durch erregtes Sauerstoffgas oxydirt wird, so betrüge demnach der von einem Gewichtstheil Phosphor ozonisirte Sauerstoff 1,290 + 0,430 = 1,720 Gewichtstheile oder es würden durch drei Aequivalente Phosphor zwanzig Aequiv. Sauerstoffgases erregt werden.

III.

Ueber die Anwesenheit freier Salpetersäure in der Atmosphäre.

Die Erfahrung lehrt, dass gewöhnliches chemisch reines Sauerstoffgas oder reine atm. Luft keine zersetzende Wirkung auf das Jodkalium hervorbringt, beide aber die Eigenschaft erlangen, Jod aus dem genannten Salz abzuscheiden, nachdem man in ihnen electrische Entladungen hat stattfinden lassen. Es wird, wie nun wohl bekannt, unter diesen Umständen der gewöhnlich chemisch unthätige Sauerstoff in thätigen, d. h. Ozon

übergeführt, weshalb auch Jodkalium-haltiger Stärkekleister ein so empfindliches Reagens auf Ozon ist.

Da in der sauerstoffhaltigen Atmosphäre ununterbrochen electrische Entladungen Platz greifen, so muss in jener hierdurch auch fortwährend Ozon erzeugt werden, zu einer Zeit mehr, zu einer andern weniger, je nach der Stärke und dem Umfange der stattgefundenen Entladungen. Schon vor langer Zeit fand ich, dass Jodkaliumstärke-haltige Papierstreifen in freier atm. Luft mehr oder minder rasch sich bläuen, während dieselben in eingeschlossener Luft unverändert bleiben. Diese Reaction habe ich bekanntlich dem unter electrischem Einfluss gebildeten atm. Ozon zugeschrieben und aus mehrjährigen Beobachtungen mit einem normalen Jodkaliumstärkepapier hier in Basel und anderwärts angestellt, geht hervor, dass dasselbe an einem und demselben Orte unter anscheinend völlig gleichen Umständen von der atm. Luft zu verschiedenen Zeiten verschieden stark gebläut wird; denn bald erscheint das befeuchtete Reagenspapier nach mehrstündiger Aussetzung schwarzblau, bald nur violett und manchmal gar nicht gefärbt.

Durchschnittlich ist die Färbung im Winter am stärksten, im Sommer am schwächsten, in den beiden andern Jahreszeiten eine mittlere, und im Allgemeinen lässt sich sagen, dass der Grad der Färbung des Papiers dem Grade der electrischen Erregtheit der Atmosphäre entspreche, wie ich diess bald bei einem andern Anlass zu zeigen suchen werde.

Ich glaubte diese Bemerkungen voranschicken zu müssen, um die folgenden begreiflicher zu machen, zu welchen mir ein von Herrn Prof. Heller (in dem Maihefte der mediz. Zeitschrift des Herrn Dr. Hebra in Wien) über die Anwesenheit freier Salpetersäure in der Atmosphäre veröffentlichte Notiz Anlass giebt.

Aus der Thatsache, dass mit Sodalösung getränktes Papier Natronsalpeter enthielt, nachdem es einige Zeit der Einwirkung freier atm. Luft ausgesetzt worden, hat Herr Heller den Schluss gezogen, dass die in diesem Nitrat enthaltene Säure schon fertig gebildet und frei in der Atmosphäre vorhanden gewesen sei und somit die Salpetersäure einen Bestandtheil der Luft ausmache.

So lange man nichts von der Materie wusste, der ich den Namen „Ozon“ gegeben, von ihrer Erzeugung auf electrischem

Wege und ihrer Fähigkeit, wie so viele andere Körper, so auch unter gegebenen Umständen selbst den Stickstoff zu Salpetersäure zu oxydiren, hätte die erwähnte Folgerung als bündig gelten können. Nachdem aber vor Jahren schon von mir gezeigt worden, dass künstlich ozonisirte Luft mit den Lösungen alkalischer Salzbasen oder deren Carbonate ziemlich rasch Nitrate bildet, fürchte ich, dass wir den von Herrn Heller gezogenen Schluss nicht mehr für zulässig halten können.

Schüttelt man atm. Luft, die durch die Vermittelung des Phosphors so stark ozonisirt worden, dass ein in sie gehaltener feuchter Streifen Jodkaliumstärkepapier augenblicklich sich schwarzblau färbt, nnd aus der durch vorangegangenes Waschen mit Wasser jede Spur von Säure entfernt worden, mit Kalkmilch, so verschwindet das Ozon ziemlich rasch unter Bildung von Kalknitrat. Werden z. B. 60 Liter so beschaffener Luft mit einem Liter Kalkwasser eine halbe Stunde lang anhaltend geschüttelt, so ist aus ihr das Ozon so vollständig verschwunden, dass sie das Reagenspapier nicht im Mindesten mehr bläut.

Einige Liter möglichst stark ozonisirter atm. Luft brauchen nur zwei oder drei Minuten lang geschüttelt zu werden, um sie gänzlich ozonfrei zu machen und ebenso wird solche Luft desozonisirt, wenn man sie langsam durch eine lange Röhre strömen lässt mit Bimsteinstücken angefüllt, die mit Sodalösung getränkt worden. Kaum ist nöthig zu sagen, dass unter diesen Umständen Natronsalpeter gebildet wird.*)

Da das auf Volta'schem und electrischem Wege künstlich erzeugte Ozon ganz so wie das durch Phosphor hervorgebrachte sich verhält, namentlich auch mit Bezug auf Stickstoffoxydation, so dürfen wir nicht daran zweifeln, dass auch das durch electrische Entladungen in der Atmosphäre gebildete Ozon, mit Stickstoff und alkalischen Basen oder deren Carbonaten in Berührung tretend, eben so leicht Nitrate erzeugen werde, als diess das künstlich gebildete Ozon thut.

Setzt man nach Vorschrift des Herrn Heller mit Sodalö-

---

*) Als ich im vorigen Jahre die Ehre eines Besuches von Herrn Prof. Heller hatte, zeigte ich demselben unter andern Ozonerzeugnissen auch Kalisalpeter, welcher mit Hülfe ozonisirter atm. Luft dargestellt worden war.

sung getränktes Papier der Einwirkung der ozonhaltigen atm. Luft aus, so müsste den vorstehenden Angaben gemäss allmählich etwas Natronsalpeter entstehen, auch wenn keine Spur freier und schon fertig gebildeter Salpetersäure in der Atmosphäre vorhanden wäre, gerade so wie dieses Nitrat sich bildet, wenn man das Heller'sche Sodapapier in künstlich ozonisirter und völlig salpetersäurefreier atm. Luft aufhängt oder die letztere mit Sodalösung schüttelt.

So wenig wir also aus der Thatsache, dass unter den eben erwähnten Umständen Natronsalpeter entsteht, schliessen dürfen, die in diesem Salze vorgefundene Säure sei schon fertig gebildet in der künstlich ozonisirten Luft vorhanden gewesen, eben so wenig scheint es mir gestattet zu sein aus den von Hrn. Heller gewonnenen Ergebnissen zu folgern, dass die in seinem Natronsalpeter enthaltene Säure als solche einen Bestandtheil der Atmosphäre ausgemacht habe.

Hieraus erhellt, dass eine andere als die von Hrn. Heller vorgeschlagene Methode angewendet werden müsste, wenn damit der Beweis genügend geleistet werden sollte, dass die atm. Luft freie Salpetersäure als solche enthalte. Es müsste diess ein Verfahren sein, bei welchem vorab von der Anwendung einer alkalischen Basis oder deren Carbonat keine Rede sein könnte.

Was die Nitrification betrifft, die unter den vorhin erwähnten Umständen stattfindet, so habe ich dieselbe schon vor Jahren in den *philosophical transactions* und anderwärts in folgender Weise zu erklären gesucht: Das Ozon als eminent oxydirendes Agens oxydirt bei Anwesenheit kräftiger Salzbasen den freien Stickstoff zu Salpetersäure, welche sich mit dem vorhandenen basischen Oxyd zu einem Nitrate vereinigt.

Selbst das Wasser vermag ähnlich auf ozonhaltiges Stickgas zu wirken; es geht aber hierbei nach meinen Beobachtungen die Salpetersäurebildung sehr langsam von statten im Vergleich zu der Raschheit, mit welcher bei Anwesenheit von Kalk-, Sodalösung u. s. w. ein Nitrat sich erzeugt.

Ich habe Wochen lang in luftdicht verschlossenen Flaschen stark ozonisirte und vorher sorgfältigst gewaschene Luft mit verhältnissmässig viel Wasser behandelt, und doch roch diese Luft noch immer stark nach Ozon und bläuete sie das Jodkalium-

stärkepapier rasch und tief, während das Wasser nur sehr schwache Spuren von Säure zeigte.

Durch voranstehende Bemerkungen soll aber keineswegs in Abrede gestellt sein, dass die atm. Luft einige Salpetersäure enthalte; denn ich habe ja selbst zu wiederholten Malen darzuthun gesucht, dass die in dem Cavendish'schen Versuche, oder beim Durchgang eines Volta'schen Stromes durch stickstoffhaltiges Wasser an der positiven Electrode, oder während der langsamen in atmosphärischer Luft stattfindenden Oxydation des Phosphors auftretende Salpetersäure ein Erzeugniss des Ozons sei, d. h. der Stickstoff bei Anwesenheit einer kräftigen Salzbasis oder des Wassers durch das electrisch, voltaisch oder chemisch erzeugte Ozon zu Salpetersäure oxydirt werde und hiermit auch manche spontanen Nitrificationen zusammenhängen dürften. (Siehe das Kapitel „Nitrification" meiner letzten im Jahre 1849 erschienenen Denkschrift über das Ozon, von der dieses Journal Bd. 51. 321. einen Auszug gegeben.)

Es ist aber die Menge von Salpetersäure, welche unter den erwähnten Umständen gebildet wird sehr klein im Vergleich zu der Menge des gleichzeitig auftretenden Ozons; wie man daraus abnehmen kann, dass meinen frühern Untersuchungen zufolge bei der langsamen Verbrennung von 1000 Grammen Phosphors in atmosphärischer Luft höchstens $1^1/_2$ bis 2 Gramme Salpetersäure entstehen (siehe die obenerwähnte Denkschrift über das Ozon) während nach meinen neuesten Versuchen hierbei 1000 $\times$ 0,430 = 430 Gramme freien Ozons zum Vorschein kommen; eine Menge, welche diejenige der gleichzeitig gebildeten Salpetersäure um völlig das Zweihundertfache übertrifft. Eben so scheint die Menge der bei der Ozonisation des atm. Sauerstoffs durch electrische Entladungen oder bei der Electrolyse stickstoffhaltigen Wassers erzeugten Salpetersäure sehr unbedeutend zu sein im Vergleich zu der Quantität des gleichzeitig hierbei auftretenden Ozons. Es ist deshalb höchst wahrscheinlich, dass die verhältnissmässig so kleinen Mengen atmosphärischer Salpetersäure neutralisirt werden durch das fortwährend von der Erde in die Atmosphäre aufsteigende Ammoniak.

Aus allen bisher angeführten Gründen kann ich daher der Meinung des Hrn. Heller nicht beistimmen, welcher gemäss die atm. Luft durch ihren Gehalt an freier Salpetersäure

nicht nur zahlreiche Oxydationswirkungen auf eine Reihe unorganischer und organischer Materien hervorbrächte, einen wesentlichen Theil an der Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers hätte und eine Hauptursache der spontanen Nitrificationen wäre, sondern auch einen krankmachenden Einfluss auf die Menschen ausübte, welche eine solche salpetersäurehaltige Luft einathmeten. Diess alles thut nach meiner bisherigen Ansicht der durch die atm. Electricität erregte oder allotropisirte Sauerstoff (das Ozon) und nicht die atmosphärische Salpetersäure. Was nun die Farbenveränderung betrifft, welche das Jodkaliumstärkepapier in freier atm. Luft erleidet, so habe ich noch meine besondern Gründe die Ansicht für irrig zu halten, welche der atm. Salpetersäure einen Haupttheil an dieser Bläuung beimisst.

Es ist nämlich völlig ungegründet, dass das genannte Papier oder der jodkaliumhaltige Stärkekleister so leicht von der Salpetersäure gebläut wird, wie diess mehr als ein Chemiker angiebt. Reine verdünnte Salpetersäure, d. h. solche, die auch nicht die geringste Spur Untersalpetersäure enthält, bläut anfänglich das Eine oder Andere eben so wenig, als diess die reine verdünnte Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Essigsäure u. s. w. thun, vorausgesetzt jedoch das vorhandene Jodkalium sei völlig frei von jeder Spur jodsauren Kali's oder irgend einer Materie, die leicht Sauerstoff an das Kalium des Jodsalzes abgiebt. Wird das Reagenspapier oder der jodkaliumhaltige Kleister von verdünnter Salpetersäure sofort gebläut, so ist diess desshalb immer ein Beweiss, dass entweder das Jodkalium jodsaures Kali u. s. w. oder die Salpetersäure einige Untersalpetersäure enthält. Sind auch nur Spuren des letzterwähnten Salzes im Jodkalium vorhanden, so veranlassen selbst die verdünntesten unorganischen oder organischen Säuren eine Jodausscheidung oder eine Bläuung des Kleisters u. s. w.

Man kann sogar in atm. Luft, so reichlich mit Dämpfen reinster Salpetersäure beladen, dass darin feuchtes blaues Lackmuspapier augenblicklich sich röthet, feuchtes Jodkaliumstärkepapier oder Kleister einführen, ohne dass das Eine oder das Andere sich sofort bläute.

Ich habe in einer Flasche von etwa 10 Liter Inhalt, in welche vorher einige Gramme reinster und stärkster Salpetersäure gegossen worden waren und deren Luft noch merklich

stechend roch, einen Streifen Jodkaliumstärkepapiers und ein Stück feuchten blauen Lackmuspapiers gleichzeitig aufgehangen (das Gefäss in die Dunkelheit stellend um das Auftreten von Untersalpetersäure zu verhindern) und gefunden, dass letzteres schon längst deutlich geröthet war, während das Jodkaliumstärpapier noch völlig weiss aussah. Nach und nach bläute sich dasselbe allerdings auch unter diesen Umständen, wie diess ebenfalls geschieht in einer Luft, die mit Salzsäuredämpfen beladen ist.

Setzt man feuchte Streifen Jodkaliumstärkepapiers der Einwirkung atm. Luft aus, die so schwach mit künstlich erzeugtem Ozon beladen ist, dass man dessen Anwesenheit kaum noch durch die Nase erkennen kann, so werden dieselben doch schon nach wenigen Secunden deutlich gebläut sein.

Diese Thatsachen zeigen, dass das Jodkaliumstärkepapier für das Ozon unendlich empfindlicher ist als für die Salpetersäure, dass also äusserst kleine in der Atmosphäre vorhandene Ozonmengen schon merklich stark auf das Reagenspapier einwirken können, während in der gleichen Zeit eine an Salpetersäure verhältnissmässig viel reichere Luft noch keine wahrnehmbare Veränderung im gleichen Papier verursachen würde.

Wollte man auch zugeben, dass die atm. Luft freie Salpetersäure zum Bestandtheil habe, so dürfen wir doch als gewiss annehmen, dass jene, selbst wenn sie am stärksten mit dieser Säure beladen wäre, davon doch unendlich viel weniger enthielte, als z. B. die Luft einer 10 Liter fassenden Flasche, in welche man einige Gramme starker Salpetersäure gegossen.

Wenn aber eine solche künstlich mit Säuren beladene ozonfreie Luft erst nach $1 - 1\frac{1}{2}$ Stunden anfängt auf das feuchte Reagenspapier einzuwirken, wie lange würde es erst dauern bis dasselbe in der an Salpetersäure unendlich viel ärmeren Atmosphäre gebläut erschiene.

Selbst also in dem Falle, wo freie Salpetersäure in der Atmosphäre sich vorfände, würde sie in einem Zeitraume von einigen Stunden noch keine wahrnehmbare Wirkung auf das Reagenspapier hervorbringen; und träte im Laufe dieser oder selbst einer noch viel längern Zeit eine Bläuung ein, so würde dieselbe doch nicht von jener Säure sondern vom atm. Ozon herrühren.

II.

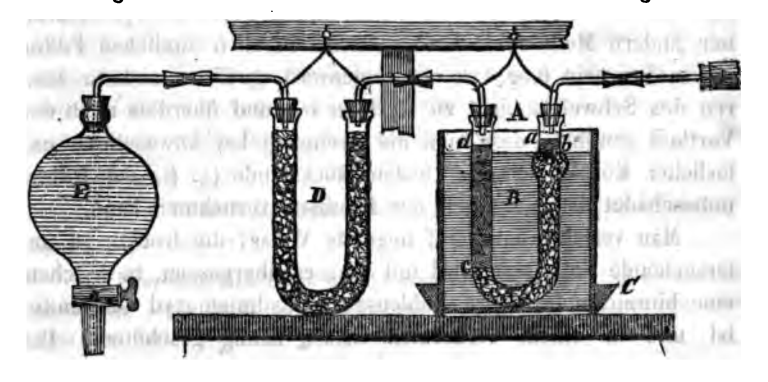
Neue Bestimmungsweise des Stickstoffs.

Von

Ullgren.

Bis jetzt konnte man den Stickstoffgehalt der Körper, bei der Bestimmung desselben als Ammoniak, niemals unmittelbar aus der Gewichtszunahme des Apparats finden. Folgende Methode gewährt den Vortheil einer directen Bestimmung.

Die stickstoffhaltige Substanz wird mit Natronkalk auf gewöhnliche Weise verbrannt. Das sich entwickelnde Ammoniak wird zuerst in eine U förmige Röhre geleitet, welche bei a etwas Asbest, von b — c pfefferkorngrosse Stücken Aetzkali enthält, die zur Aufnahme der Feuchtigkeit und der flüssigen Producte bestimmt sind. Von c — d befinden sich zur Absorption flüssiger Kohlenwasserstoffe kleine Kautchoucstückchen. Die ganze Röhre taucht, wie die Figur zeigt, in ein mit Wasser gefülltes parallelopipedisches Gefäss, B, von verzinntem Eisenblech. Man erhitzt das Wasser des Gefässes, vor und nach der Verbrennung auf 60 — 70°, durch eine, unten an B angelöthete, Alkohol enthaltende Rinne, C. Das Ammoniak wird auf diese Weise ausgetrieben, und von Stücken wasserfreien schwefelsauren Zinkoxyds absorbirt, welches in der folgenden U förmigen Röhre D enthalten ist. Dieser letztere Apparat ist gewogen; aus der Gewichtszunahme desselben nach der Verbrennung wird die Menge des Ammoniaks und somit die des Stickstoffs gefunden.



Nachdem die ganze Länge der Verbrennungsröhre einige Zeit stark erhitzt worden ist, wird die Spitze der letztern abgebrochen und durch den ganzen Apparat mittelst eines 50 Kubikzoll Wasser enthaltenden Aspirators, E, Luft durch gesaugt. Während dieser Operation muss das Wasser des Gefässes B mindestens bis 70° erhitzt worden sein, um jede Spur Ammoniak aus der Kali enthaltenden Röhre auszutreiben.

III.

Methode zur Trennung der Schwefelalkalien von den kohlensauren, schwefelsauren und unterschwefligsauren Alkalien.

Von

Gustav Werther.

Wenn, wie es bei der Untersuchung des Rückstandes nach der Verbrennung von Schiesspulver fast immer der Fall ist, eine Trennung des Schwefelkaliums von kohlensaurem, schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Kali zu bewerkstelligen ist; so führt die bekannte Trennungsweise des Schwefelmetalls vermittelst eines Zinksalzes sehr grosse Unbequemlichkeiten mit sich, schon aus dem Grunde, weil das mit dem Schwefelzink sich ausscheidende kohlensaure Zinkoxyd durch verdünnte Säuren von ersterem nicht getrennt werden kann.

Ich habe mich daher zur Scheidung der obenerwähnten Salze in dem Rückstande der Verbrennung des Schiesspulvers einer andern Methode bedient, welche in allen ähnlichen Fällen anwendbar sein mag, wo die Gegenwart gewisser anderer Säuren des Schwefels nicht zu fürchten ist, und überdies noch den Vortheil gewährt, dass man die Trennung bei Anwesenheit unlöslicher Körper in dem festen Rückstande (z. B. der Kohle) unbeschadet der Sicherheit des Resultats vornehmen kann.

Man verfährt dabei auf folgende Weise: die trockne zu untersuchende Salzmasse wird mit Wasser übergossen, in welchem eine hinreichende Menge kohlensaures Cadmiumoxyd suspendirt ist und in einem verkorkten Gefäss häufig geschüttelt. Das

Schwefelalkali zersetzt sich mit dem kohlensauren Cadmiumoxyd vollständig und man trennt den gelblichen Bodensatz durch Filtration. Besondere Versuche haben mich überzeugt, dass sich weder schwefelsaures noch unterschwefligsaures Alkali mit dem kohlensauren Cadmiumoxyd zersetzen, wenn sie nicht lange Zeit damit in Berührung sind und selbst dann geschieht es nur sehr unbedeutend. Aber selbst wenn es vollkommen geschähe, so ist diese Zersetzung von keinem Nachtheil, weil die Cadmiumsalze der beiden Säuren leicht löslich sind. Man würde dann nur die weiter unten angegebene Controlprobe nicht eher ausführen können, als bis das Cadmium aus der Lösung entfernt ist. Der Rückstand auf dem Filter kann nun entweder durch verdünnte Essigsäure*) von dem Ueberschuss des kohlensauren Kadmiumoxyds zuvor befreit und dann der Oxydation unterworfen werden, oder wenn kein zu grosses Uebermass des Kadmiumsalzes angewendet worden ist, kann er sogleich sammt Filtrum oxydirt werden. Diess geschieht in einem Kolben, in welchem gewöhnliche reine Salpetersäure mit etwas chlorsaurem Kali zum Kochen gebracht ist. Man setzt das Erwärmen unter zeitweisem Zusatz von chlorsaurem Kali bis zur fast vollständigen Lösung fort und fällt alsdann aus der gelblichen klaren Flüssigkeit durch ein Barytsalz die Schwefelsäure.

Die vom Schwefelkadmium abfiltrirte Lösung wird erwärmt und mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Der Niederschlag, aus kohlensaurem Silberoxyd und Schwefelsilber bestehend, wird durch Ammoniak von ersterem Salze befreit und aus der ammoniakalischen Lösung das Silber durch Chlornatrium ausgefällt. Für das hierbei erhaltene Chlorsilber berechnet man die aequivalente Menge kohlensaures Alkali. Das Schwefelsilber wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung durch Chlorwasserstoffsäure gefällt und das hierbei gewonnene Chlorsilber entspricht der Hälfte des in der unterschwefligen Säure enthaltenen Schwefels; man berechnet also für $1\,AgCl\;1\,\dot{K}\ddot{\bar{S}}$.

Aus der vom Schwefelsilber und kohlensauren Silberoxyd

*) Man darf sich nicht der Salzsäure, selbst der sehr verdünnten, bedienen, weil durch dieselbe etwas Schwefelkadmium zerlegt wird. (Directe Versuche.)

abgeschiedenen Lösung wird erst das überschüssige Silbersalz entfernt und dann durch ein Barytsalz die Schwefelsäure gefällt. Von der erhaltenen Quantität der letztern ist natürlich so viel abzuziehen, als der aus der Zersetzung der unterschwefligen Säure enthaltenen Menge entspricht, also für je 1 Gewichtstheil aus dem Schwefelsilber erhaltenen Chlorsilbers 0,28 Gewichtstheile Schwefelsäure. Der Rest ist dann die in der untersuchten Substanz wirklich vorhanden gewesene Schwefelsäure.

Man kann schliesslich noch eine Controlprobe auf den Gehalt an kohlensaurem Alkali machen, wenn man den überschüssigen Baryt aus der Lösung entfernt und aus dem zur Trockne gedampften und geglühten schwefelsauren Alkali nach Abzug der durch die vorhergehenden Operationen ermittelten Quantitäten von Schwefelalkali, schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Salz das kohlensaure berechnet.

Wenn, wie oben angedeutet, gewisse andere Säuren des Schwefels, nämlich Trithionsäure und schweflige Säure neben den zuerst aufgeführten in der zu untersuchenden Substanz vorhanden sind, so lässt sich die angegebene Methode nicht anwenden. Denn bei der Fällung mittelst des Silbersalzes würde sich sowohl aus der unterschwefligen Säure als auch aus der Trithionsäure Schwefelsilber bilden und das schwerlösliche schwefligsaure Silberoxyd zugleich mit niederfallen. Und wenn man auch durch einen besondern Versuch die ursprünglich vorhandene Menge Schwefelsäure zuvor ermitteln wollte, um rückwärts einen Schluss auf die Säuren zu machen, welche die Entstehung des Schwefelsilbers veranlassten, so stellen sich dieser Absicht die grössten Schwierigkeiten entgegen, indem die Barytsalze der unterschwefligen, schwefligen und Trithionsäure ebenfalls sehr schwer löslich und letzteres durch Salpetersäure zwar gelöst, aber die Säure auch gleichzeitig zersetzt wird unter Bildung von Schwefelsäure. Noch weit verwickelter würde sich die chemische Zerlegung bei Anwesenheit von Tetrathionsäure gestalten. Nur die Unterschwefelsäure stellt wegen der Leichtlöslichkeit ihres Silber- und Barytsalzes keine Hindernisse in den Weg, wohl aber durch die Schwierigkeit, mit welcher sie sich höher oxydiren lässt. Ich habe indessen in Bezug auf letztere keine directen Versuche in Gemisch mit unterschwefliger Säure und Schwefelsäure angestellt, da die oben angegebene Methode von mir zu-

nächst nur in der Absicht versucht wurde, die im Rückstande des verbrannten Pulvers vorkommenden Säuren des Schwefels von einander zu scheiden.

Da das zu obiger Methode anzuwendende kohlensaure Kadmiumoxyd völlig rein, namentlich frei von kohlensaurem Natron oder Kali sein muss, so stellt man sich dasselbe am zweckmässigsten durch Fällung mit kohlensaurem Ammoniak dar. Denn das mittelst kohlensauren Kalis oder Natrons gefällte Salz ist so schwer von dem Fällungsmittel zu befreien, dass ich z. B. in ungefähr $^1/_2$ Unze desselben, welche ich ungefähr eine Woche lang unausgesetzt gewaschen hatte, immer noch kohlensaures Alkali aus dem geglühten Rückstande ausziehen konnte.

IV.

Ueber die Carmufellinsäure*).

Von

Sher. Muspratt und *Jos. Danson.*

(Phil. Mag. Octbr. 1851.)

Obgleich zahlreiche von tüchtigen Chemikern ausgeführte Untersuchungen beweisen, dass die Wichtigkeit einer genauen Kenntniss der Gewürznelken und ihrer Producte wohl erkannt ist, so zeigen doch die immer dürftigen und unbestimmten Details der Lehrbücher, dass ein ziemlich grosser Theil auszufüllen bleibt. Die hauptsächlichten Thatsachen über die Gewürznelken verdanken wir Dumas und Ettling; der erstere hat das Caryophyllin beschrieben, eine indifferente, durch Ausziehen derselben mit Alkohol erhaltenen Substanz; der letztere die Nelken- oder Eugeninsäure, eine ölige Säure, welche aus den unentwickelten Knospen des *Caryophyllus aromaticus*, aus dem Nelkenöl, einem Gemisch von saurem und neutralen Oel, erhalten wird. Dumas fand die Reinigung des Caryophyllin ausserordentlich schwierig wegen eines ihm hartnäckig anhaftenden harzigen Körpers, welchen er nicht nach Monate langen Arbeiten

---

*) Aus dem arabischen *Karmufel*, der Nelkenbaum.

entfernen konnte. Vor Kurzem wurde indessen die folgende Formel für diese Substanz festgestellt:

$$C_{10}H_8O$$ *).

Den Chemikern sind die zahlreichen Schwierigkeiten wohl bekannt, welchen sie bei jedem Schritt in der organischen Chemie begegnen; und da wir uns nun über 12 Monate lang mit den Gewürznelken beschäftigt haben, fühlen wir uns überzeugt, dass andere, welche sich auf dieses Gebiet wagen werden, es wegen der zahlreichen, täglich vorkommenden Hindernisse und wegen der geringen Ausbeute einiger Derivate dieses Gewürzes ungeduldig verlassen dürften. So war es z. B. durchaus unmöglich eine hinreichende Menge Eugenin aus dem wässrigen Exract von zehn oder zwölf Pfund Nelken zu gewinnen, und die Säure, welche wir beschreiben wollen und die bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das wässrige Extract der Nelken erzeugt wird, konnte nicht in hinreichender Menge zur Untersuchung aus zwanzig Pfund erhalten werden. Ein Pfund Nelken giebt zwei Gran unreiner Säure.

Bereitung der Säure.

Ohngefähr zwanzig Pfund Nelken wurden in einem kupfernen Kessel mit vier Gallonen Wasser macerirt, und dann eine Stunde lang stark gekocht; die dunkelbraune Flüssigkeit wurde abgehoben und die breiige Masse zu wiederholten Malen mit kochendem Wasser behandelt bis die abgegossene Lösung beinahe farblos war. Durch diese verschiedenen Decantirungen wurden ungefähr dreissig Gallonen Flüssigkeit erhalten, die auf ungefähr sechs Gallonen verdampft wurden. Bei der Behandlung einer kleinen Menge des braunen Decocts mit Salpetersäure zeigte sich eine sehr heftige Einwirkung.

Die Mischung schwoll um ohngefähr das zwölffache ihres Volumens auf; diess war daher für die folgenden Operationen eine Warnung. Wir theilten die sechs Gallonen in zwanzig oder dreissig Portionen, welche alle in der Kälte mit Salpetersäure behandelt wurden. Nachdem das Aufschwellen nachgelassen hatte, wurden die Gefässe in einem Sandbade mehrere Tage digerirt. Die Flüssigkeit wurde blassgelb und reichliche Men-

---

*) Formel von **Muspratt**.

gen eines weisslichen Niederschlags schwebten darin. Das während dem lebhaften Aufbrausen entwickelte Gas war stark zu Thränen reizend; die Augen schwollen völlig an, wenn sie kurze Zeit seinem Einfluss ausgesetzt wurden. Eine kleine Menge Stickstoffoxyd wurde neben den erstickenden Dämpfen entwickelt und es fand sich eine reichliche Menge Oxalsäure in der Auflösung. Auch Kohlensäure entwich während der Einwirkung. Wird das obige Extract bis zur Syrupsconsistenz concentrirt, so ist die Einwirkung eben so energisch in der Kälte, und die darüber schwimmende Flüssigkeit kann nur mit einer blutrothen Farbe erhalten werden. Alle die reizenden Dämpfe wurden vollkommen ausgetrieben, ehe man den Niederschlag von der gelben Flüssigkeit trennte. Die Filtration war ausserordentlich langwierig; sie dauerte über einen Monat. Der Niederschlag wurde vollkommen mit kochendem Wasser ausgesüsst, bis die ablaufende Flüssigkeit Lackmus nicht mehr röthete. Bei Anwendung von kaltem Wasser waren die Filtrate stets milchig, was indessen beim Kochen verschwand. Das Filtrat, bis zu einem geringen Rückstand verdampft, schied feine, gelbe, glimmerartige Schuppen aus. Sie wurden gesammelt und wieder in kochendem Wasser gelöst, dann durch essigsaures Blei gefällt, und das Bleisalz durch Decantiren von den letzten Spuren von Essigsäure getrennt. Ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoff wurde alsdann durch das im Wasser suspendirte Bleisalz geleitet, das Ganze gekocht und durch reine Thierkohle filtrirt, wodurch eine farblose Lösung erhalten wurde, die beim Verdampfen blendend weisse Krystalle der Säure hinterliess. Die Krystalle waren in Alkohol, Aether, und kaltem Wasser unlöslich, löslich in heissem Ammoniak, in Kali und in grosser Menge von kochendem Wasser. Concentrirte Schwefelsäure greift sie in der Kälte nicht an, in der Hitze verkohlt sie aber dieselbe, unter Entwicklung schwefliger Säure. Wir haben nur den geringsten Theil der uns begegneten Schwierigkeiten aufgeführt, welche alle aufzuführen dem Leser von zu geringem Interesse sein würde; für diejenigen, welche die Säure zu bereiten wünschen, wird das Vorstehende hinreichend sein.

Verhalten der Säure gegen Metalloxyde.

Wird eine mässig starke Auflösung der Säure mit irgend

einem löslichen Baryt- Strontian- oder Kalksalz vermischt, so erstarrt das Ganze zu einer vollkommen durchsichtigen Gallerte von solcher Dicke, dass man das Gefäss umkehren kann.

Die lösl. Salze d. Bleies geben mit d. Säure eine durchs. Gallerte.
„ „ „ „ Kupfers „ „ „ „ grüne Flocken.
„ „ „ „ Silbers „ „ „ „ weisse „
„ „ „ „ Eisenoxyduls „ „ „ weisse „
„ „ „ „ Eisenoxyds „ „ „ blassgelbe „

Die Niederschläge schwinden beim Trocknen zu einer kleinen Menge, welche sich glimmerartig anfühlt. Alle diese Niederschläge sind bis zu einem gewissen Grade in Salpeter- oder Hydrochlorsäure löslich. Das Bleisalz wird vollkommen gelöst, die Flüssigkeit wird klar, während sie bei den andern Salzen undurchsichtig bleibt. Die Säure für sich erhitzt, schmilzt und giebt Dämpfe, welche denen des gebrannten Zuckers gleichen, nebst einem gelben Oel, welches an den Wänden der Röhren condensirt wird.

Analyse der Säure und ihrer Salze.

Die Säure bei 100° C getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gab die folgenden Zahlen.

I. 0,456 Grm. der Substanz gaben 0,575 Grm. Kohlensäure = 0,156 Grm. Kohlenstoff = 34,210 %; und 0,198 Grm. Wasser = 0,022 Grm. Wasserstoff = 4,824 %.

II. 0,420 Grm. Substanz gaben 0,528 Kohlensäure = 0,144 Grm. Kohlenstoff = 34,285 %, und 0,182 Grm. Wasser = 0,0202 Grm. H = 4,809 %, welche der Formel entsprechen:

$$C_{24}H_{20}O_{32}.$$

		Theorie.		Gefunden.	
				I.	II.
24 Aeq.	Kohlenstoff	144	34,285	34,210	34,285
20 „	Wasserstoff	20	4,761	4,824	4,809
32 „	Sauerstoff	256	60,954	60,966	60,906
1 „	Säure	420	100,000	100,000	100,000

Die grösste Schwierigkeit fanden wir bei der Darstellung der Salze dieser Säure; wenn wir z. B. die Säure zu salpetersaurem Baryt fügten, so wurde eine Gallerte erhalten; diese konnte aber nicht auf dem Fliesspapier getrocknet werden, da sie demselben so fest anhing, dass sie nicht davon abgeschabt werden konnte. Unser einziges Hülfsmittel war die Salze aus

den essigsauren Salzen zu bereiten, wobei atomistische Verhältnisse genommen wurden.

Carmufellinsaurer Baryt.

Aequivalente Mengen der Säure und des essigsauren Baryts wurden in Wasser gelöst, die Lösungen vermischt und in einem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, und auf einem porösen Ziegel über Schwefelsäure unter einer Schwefelsäure-Glocke getrocknet. Er ist in Wasser nur wenig löslich, wird aber reichlich in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure gelöst.

Analyse des Salzes.

0,295 Grm. Salz gaben 0,0710 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0466 Grm. Baryt = 15,796 %.

			Theorie.	Gefunden.
1 Aeq.	Carmufellinsäure	420	84,592	—
1 „	Baryt	76,5	15,407	15,796
1 „	Carmufellinsaurer Baryt	496,5	100,000	

Formel $BaO, C_{24}H_{20}O_{32}$

Carmufellinsaures Blei.

Dieses Salz wurde auf ähnliche Weise wie das Barytsalz erhalten. Es ist in Wasser wenig löslich, löslich in Salpetersäure.

Analyse des Salzes.

0,1320 Grm Salz gaben 0,0375 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 0,0272 Grm. Bleioxyd = 20,606 %.

			Theorie.	Gefunden.
1 Aeq.	Carmufellinsäure	420	78,947	—
1 „	Bleioxyd	112	21,053	20,606
1 „	Carmufellinsaures Bleioxyd	532	100,000	

Formel $PbO, C_{24}H_{20}O_{32}$

Atomgewicht der Säure.

	Theorie.	Gefunden.	Mittel.
Barytsalz	420	407	419
Bleisalz	420	432	

Nach der Untersuchung dieser Säure schlossen wir, dass sie vielleicht durch Oxydation des Eugenins durch Salpe-

tersäure gebildet werde; jedoch konnten wir diess nicht bestätigen. Wir erhielten Eugenin in durchsichtigen perlmutterartigen Blättchen aus dem destillirten Wasser der Nelken, aber in sehr kleinen Mengen; es wird nur sehr wenig von starker Salpetersäure angegriffen. Dumas giebt ihm eine Formel, welche wir für richtig halten:

$$C_{20}H_{12}O_4.$$

Folgendes sind die Formeln der bis jetzt aus den Nelken dargestellten Stoffe:

Caryophyllin	$C_{10}H_8O$	Muspratt,
Carmufellinsäure	$C_{24}H_{20}O_{32}$	Muspratt und Danson,
Eugenin	$C_{20}H_{12}O_4$	Dumas,
Eugeninsäure	$C_{24}H_{15}O_5$	Liebig und Ettling.

Wir sind jetzt mit der Eugeninsäure und dem neutralen Oel der Nelken beschäftigt. Der Gegenstand ist ausserordentlich schwierig, aber wohl der Untersuchung werth.

V.

Ueber den zuckerartigen von Braconnot in der Eichel gefundenen Stoff.

Von

Dessaigne.

(*Compt. rend. XXXIII*, 308.)

Zu den zahlreichen Entdeckungen, welche die organische Chemie diesem geschickten Chemiker verdankt, gehört auch die nicht weniger interessante, des Vorkommens von Milchzucker in den Samen der Eiche*). Allein die kleine Menge von Zucker, welche er zu seinen Versuchen verwenden konnte, erlaubte ihm nicht die Identität mit dem Milchzucker, wie er in der Milch der Thiere vorkommt, bestimmt nachzuweisen. Diese Frage, welche für die Pflanzenphysiologie nicht ohne Interesse ist, habe ich zu lösen versucht. Ich bereitete einige Grammen dieses zuckerartigen Stoffes, aus dessen Prüfung hervorgeht, dass er

*) Dies. Journ. 49. 232.

ein Körper eigenthümlicher Art ist, der sich vom Milchzucker sehr unterscheidet und sowohl durch seine Zusammensetzung als auch durch seine Eigenschaften von allen bekannten Zuckerarten abweicht. Er nähert sich am meisten dem Mannit und der Dulcose.

Der Zucker der Eichel krystallisirt in sehr schönen Prismen, welche vollkommen durchsichtig bleiben, wenn sie durch Erkalten einer schwach alkoholischen Lösung gebildet werden. Bis 210 Grad erhitzt, verliert er nichts von seinem Gewicht. Bei 235° schmilzt er und entwickelt einen Dampf, der sich zu einem geringen, krystallinischen Sublimat verdichtet. Bei dieser Temperatur wird eine sehr kleine Menge des Zuckers unter Schwärzung zersetzt. Wird der Rückstand in Wasser wiederum aufgelöst, so krystallisirt er unverändert heraus.

Mit gewöhnlicher Salpetersäure giebt er unter Anwendung von Wärme nur Oxalsäure, ohne Beimengung von Schleimsäure. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben, löst er sich ohne Färbung auf, und bildet eine copulirte Säure, deren Kalksalz nicht krystallisirbar ist. Durch ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt er sich in ein Nitroproduct, welches verpufft, das Ansehen eines weissen Harzes hat, sich nicht im Wasser löst, wohl aber in heissem Alkohol und nicht krystallisirbar ist, wodurch es sich von Nitromannit unterscheidet.

Die wässrige Lösung dieses Zuckers kann einige Zeit mit Aetzkali erhitzt werden ohne sich zu färben oder einen Geruch nach Caramel zu entwickeln. Sie löst sehr wenig Kalk, leicht aber den Baryt. Wird sie mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd gemischt, so kann sie sehr lange gekocht werden ohne das Kupfersalz zu reduciren. Kocht man die Lösung des Zuckers mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali, so schlägt sich nach vierstündigem Kochen eine geringe Menge Kupferoxydul nieder. Durch basisch essigsaures Bleioxyd wird die Zuckerlösung nicht gefällt, durch Zusatz heisser Ammoniakflüssigkeit erhält man aber einen reichlichen Niederschlag, welcher nach dem Erkalten nicht krystallinisch wird.

Der Eichelzucker erleidet mit Bierhefe vermischt keine geistige Gährung. Ferner erzeugt er mit Käse und Wasser ge-

mischt und während eines Sommermonats der Fäulniss überlassen, keine Milchsäure und, wie es mir scheint, bleibt er vollkommen unverändert.

Zwei Verbrennungen mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali gaben:

	I.	II.	Berechnet.	
C	43,60	43,88	C_{12}	43,90
H	7,60	7,47	H_{12}	7,31
			O_{10}	48,79

Diess ist daher die Zusammensetzung des Mannits, minus zwei Aequivalente Wasser.

Um das Aequivalent des Zuckers der Eichel zu bestimmen, löste ich eine Menge des Zuckers, welche der Formel $C_{12}H_{12}O_{10}$ entspricht, und 2 Aequivalente Baryt gemeinschaftlich auf; nach dem Erkalten krystallisirte eine grosse Menge Barythydrat heraus. Ein Zusalz von Alkohol bewirkte elne neue Abscheidung dieses Hydrats und es blieb ein wenig gefärbte, gummiähnliche Lösung zurück, aus welcher nichts krystallisirte, und die in der Leere eine undurchsichtige Masse hinterliess. Die so getrocknete Verbindung enthielt 29,41 % Baryt; bis zu 150° erhitzt, verlor sie 5,92 Wasser. Diese Zahlen entsprechen ziemlich gut der Formel $C_{12}H_{12}O_{10}$, BaO, 2Aq, welche giebt BaO, 29,56 und Aq, 7,48. Die Differenz des berechneten und des gefundenen Wassers rührt, wie ich mich versichert habe, von einer kleinen Menge Kohlensäure her, welche die Masse absorbirt hatte.

Der Zucker der Eichel ist demnach eine wohl unterschiedene und gut bestimmte Art; er bedarf demnach eines Namens; ich überlasse aber Braconnot, dem Entdecker desselben, die Sorge für seine Benennung*).

---

*) Siehe die folgende Abhandlung.

VI.
Wiedererzeugung des Mannits und des Quercits aus dem Nitromannit und dem Nitroquercit.

Von

Dessaignes.

(*Compt. rend. XXXIII.* 462.)

Die Nitroproducte, welche aus einer Verbindung der Salpetersäure mit organischen Substanzen unter Verlust von Wasser erzeugt werden, sind, meines Wissens, mit Ausnahme der Salpeteräther, noch nicht auf solche Weise umgewandelt worden, dass der organische Körper, aus dem sie entstanden, durch Substitution der in ihnen enthaltenen Verbindung NO_4, durch Wasserstoff wieder gebildet würde. Eine solche Substitution gelang mir bei zwei Körpern dieser Klasse, bei dem Nitromannit und dem Nitroquercit.

(Ich nenne *Quercit*, mit Braconnot's Zustimmung, den in der Eichel aufgefundenen zuckerartigen Stoff.)

Ich bediene mich des vollkommen gesättigten sehr concentrirten Schwefelwasserstoffammoniaks, welches zweifach Schwefelammonium enthält, zu dieser Reaction, welche vorzüglich beim Nitroquercit sehr vollkommen ist. Ich löse den Nitrokörper, nach vollständigem Auswaschen mit Alkohol, in der Wärme, und füge schnell einen grossen Ueberschuss von Schwefelwasserstoffammoniak hinzu. Es entwickelt sich eine bedeutende Menge Ammoniak und es schlägt sich viel Schwefel in der Flüssigkeit nieder, welche rasch im Wasserbad verdampft wird. Der trockne Rückstand wird in heissem Wasser wieder aufgelöst und filtrirt. Beim Nitroquercit ist die filtrirte Flüssigkeit wenig gefärbt. Beim Verdampfen bilden sich darin grosse, leicht zu reinigende Krystalle, welche alle Eigenschaften des Eichelzuckers besitzen. Diese Krystalle in der Leere getrocknet, ergaben mir bei der Analyse 43,69 C. und 7,71 Wasserstoff. Die Berechnung erfordert 43,90 C. und 7,31 H.

Der angewandte Nitromannit war aus Alkohol krystallisirt

und gut gewaschen worden. Er konnte demnach keinen mit der Salpetersäure nicht verbundenen Mannit enthalten. Das durch die Reduction erhaltene rohe Product ist gefärbt, vorzüglich wenn das angewandte Schwefelwasserstoffammoniak nicht concentrirt war, und es enthält in diesem Falle eine beträchtliche Menge eines Ammoniaksalzes mit organischer Säure. Die verdampfte Flüssigkeit liefert eine krystallinische Masse, welche stark zwischen Papier gepresst, wieder aufgelöst und durch Thierkohle entfärbt wird. Nach freiwilligem Verdampfen bilden sich Prismen von zuckerartigem Geschmack, welche alle Charactere des reinen Mannits besitzen. In der Leere getrocknet und analysirt gaben sie in 100 Theilen 39,69 C. und 8,08 H. Die Berechnung erfordert 39,55 C. und 7,68 H.

Diesen Fällen der Substitution hoffe ich noch andre zufügen zu können, und ich kann bereits sagen, dass ich aus dem Nitromilchzucker Krystalle eines zuckerartigen Stoffes erhalten habe, der ohne Zweifel regenerirter Milchzucker ist; ich erhielt aber beim ersten Versuch für die Analyse nicht hinreichenden Stoff.

VII.

Ueber einige Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Citraconsäure.

Von

Sam. Baup.

(*Annal. de Chim. et de Phys. XXXIII, Octbr.* 51.)

Professor Gottlieb beschreibt in seinen „Beiträgen zur Kenntniss der isomeren Säuren“*) eine neue Säure, welche durch die Einwirkung einer sehr schwachen Salpetersäure auf Citraconsäure gebildet wird. Concentrirte Salpetersäure gab ihm mehrere andere Producte, welche er später mittheilen wird.

Da ich mich schon vor einiger Zeit mit diesem Gegenstande beschäftigt habe, indem ich die Einwirkung der Salpetersäure

*) Ann. d. Chemie 2te Reihe I. 265. D. Journ. 52, S. 448.

auf mehrere organische Säuren untersuchte, so erkannte ich, dass die mit dem Vierfachen ihres Gewichts Wasser verdünnte Salpetersäure die Citraconsäure in eine neue Säure umwandelt, welche mit letzterer isomer ist; dass aber concentrirte Salpetersäure sehr energisch auf die Citraconsäure einwirkt, und unter andern Producten eine ölartige Flüssigkeit liefert, aus welcher ich zwei Körper darstellte, welche mir neu schienen, deren angefangenes Studium ich aber aus Mangel an Material und Zeit verschieben musste. Da die Arbeit von Gottlieb unterdessen erschienen ist, so hielt ich es nicht für nöthig, die meinige wieder aufzunehmen, und ich theile jetzt meine früheren, nicht veröffentlichten Beobachtungen im Auszuge mit, und gebe sie als Beitrag oder als Fortsetzung zu seiner Arbeit.

Gottlieb schreibt der neuen Säure folgende Eigenschaften zu. Sie ist in kaltem Wasser wenig, aber in heissem reichlich löslich; sie krystallisirt in feinen Nadeln, löst sich in Alkohol, schmilzt bei 208° zu einer farblosen Flüssigkeit, sublimirt bei einigen Graden darüber ohne Zersetzung; nachdem sie geschmolzen worden ist, nimmt sie beim Erkalten eine krystallinische Textur an. Ihr Dampf reizt zum Husten. Sie ist wie die Citraconsäure zusammengesetzt. Die einzige Verbindung dieser Säure, das Silbersalz, welches er analysirt hat, bestätigt dies.

Den genannten Eigenschaften füge ich folgende hinzu. Diese Säure, welche ich Citracartsäure (*acide citracartique*) *) genannt hatte, löst sich bei 14° in 38 Theilen Wasser, bei 22° nur in 29 Theilen. Bei dieser letzten Temperatur löst sie sich in 2,6 Theilen Alkohol von 88%. Sie ist auch in Schwefeläther löslich. Durch Krystallisation in Alkohol wird sie in durchsichtigen flachen Prismen erhalten.

Schon vor dem Schmelzen kann sie sublimirt werden. In einem Platinlöffel erhitzt und entzündet, brennt sie mit blauer Flamme, ohne eine Spur von Kohle zu hinterlassen.

Die Auflösung der Citracartsäure wird durch basisch-essigsaures Bleioxyd und durch salpetersaures Quecksilberoxydul weiss, durch Eisenchlorid roth gefällt. Das essigsaure Bleioxyd

*) Von *Citracon* und *ars*; *artis* (wie im Wort *aspartique*) Gottlieb bezeichnet sie Mesaconsäure.

erzeugt darin augenblicklich eine Krystallisation. Die Auflösung eines Citracartats wird durch salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd und Quecksilberchlorid gefällt.

Da die Citracartsäure mit der Citraconsäure isomer ist, so ist sie es folglich auch mit der Itaconsäure und mit der Lipinsäure.

Folgendes sind einige Verbindungen dieser Säure, welche ich untersucht habe:

Citracartsaures Kali. — Das neutrale Salz ist sehr zerfliesslich. Das saure Salz krystallisirt in kleinen glimmerartigen Blättchen, löst sich in einigen Theilen Wasser, wenig aber in Alkohol

Citracartsaures Natron. — Das neutrale Salz konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Das saure Salz krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, welche an der Luft unveränderlich sind.

Citracartsaures Ammoniak. — Das neutrale Salz ist nicht krystallisirbar. Das saure Salz krystallisirt in sehr kleinen, dreiflächig zugespitzten Prismen; es löst sich bei 15° in 8 Theilen Wasser. Nach der Neutralisation fand ich sein Aequivalent zu 146,3 und 145. Die Zusammensetzung dieses sauren Salzes kann, wie folgt, festgestellt werden:

1 Aeq. Ammoniak	17	11,56
2 „ Säure	112	76,19
2 „ Wasser	18	12,25
	147	100,00

Citracartsaurer Baryt. — Das neutrale Salz krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen flachen Prismen, oder in vierseitigen Tafeln, welche an der Luft unveränderlich sind; sind sie aber sehr trocken, oder werden sie einer gelinden Wärme ausgesetzt, so verwittern sie; an der freien Luft ziehen sie ihr Krystallwasser wieder an. Wird das Salz durch die Wärme zersetzt, so bläht es sich um das Fünffache seines ursprünglichen Volumens auf.

2,411 Grm. dieses Salzes verloren beim Austrocknen 0,508 Wasser oder 21,07%, durch Glühen wurde daraus 1,407 kohlensaurer Baryt oder 45,35% Baryt erhalten.

2,259 Grm. desselben Salzes verloren 0,482 Wasser oder 21,34%, und gaben 1,320 kohlensauren Baryt oder 45,39% Baryt.

2,134 Grm. desselben Salzes verloren 0,451 Wasser oder 21,13%, und hinterliessen 1,248 kohlensauren Baryt oder 45,43% Baryt.

Die berechnete Zusammensetzung ist demnach:

1 Aeq.	Baryt	76,6	45,44
1 „	Säure	56,0	33,21
4 „	Wasser	36,0	21,35
		168,6	100,00

Der bicitracartsaure Baryt krystallisirt in kleinen luftbeständigen Krystallen.

1,448 dieses sauren Salzes gaben beim Glühen 0,683 kohlensauren Baryt oder 36,64 Baryt.

1,347 desselben Salzes gaben 0,638 kohlensauren Baryt oder 36,79% Baryt.

Nach der Berechnung:

1 Aeq.	Baryt	76,6	37,07
2 „	Säure	112,0	54,21
2 „	Wasser	18,0	8,72
		206,6	100,06

Citracartsaurer Kalk. — Er bildet sehr kleine nadelförmige Krystalle, welche sich zu weissen faserigen Krusten vereinigen; er löst sich bei 20° in 16½ Theilen Wasser, und ist unlöslich in Alkohol.

Dieses Salz verliert sein Krystallwasser erst bei etwas höherer Temperatur, zieht es aber an der Luft wieder an. Durch die Hitze zersetzt, bläht es sich weniger als das Barytsalz auf.

1,009 Grm. des weiss geglühten Salzes gaben 0,304 Kalk oder 30,13%.

Seine berechnete Zusammensetzung ist:

1 Aeq.	Kalk	28	30,14
1 „	Säure	56	60,21
1 „	Wasser	9	9,68
		93	100,00

Citracartsaures Bleioxyd. — Das neutrale Salz wird durch Vermischen der Auflösung eines neutralen citracartsauren Salzes mit essigsaurem Bleioxyd erhalten. Der anfangs erscheinende weisse käsige Niederschlag verwandelt sich allmählich in kleine Krystalle. Wenn die Auflösungen sehr verdünnt sind, so setzt sich das Salz langsam in sehr kleinen, durchsichtigen flachen Prismen ab.

0,922 Grm. des getrockneten Salzes hinterliessen nach dem Glühen einen Rückstand von 0,579 Grm., welcher noch 0,485

metallisches Blei enthielt; daher 0,61628 Bleioxyd = 66,63%.

1,141 Grm. desselben Salzes hinterliessen einen Rückstand von 0,723, welcher 0,486 Metall enthielt; demnach 0,76081 = 66,63% Oxyd.

Das beim Austrocknen des Salzes vertriebene Wasser betrug 7,9 bis 8,2%; da aber die Aequivalentzahl des letztern ein Bruch ist, und es möglich ist, dass das Salz verwittert war, so gebe ich nur die Zusammensetzung des wasserfreien oder getrockneten Salzes:

1 Aeq,	Bleioxyd	112	66,67
1 „	Säure	56	33,33
		168	100,00

Das saure Salz wird durch Zugiessen von essigsaurem Bleioxyd zu Citracartsäure bereitet; je nach dem Grade der Verdünnung oder der Concentration der Flüssigkeiten scheidet es sich mehr oder weniger schnell in kleinen, auf jeder Seite zugespitzten, prismatischen Krystallen aus. Der Wärme ausgesetzt, bläht es sich während der Zersetzung auf, was beim neutralen Salz nicht geschieht.

1 Grm. des sauren Salzes hinterliess nach dem Glühen einen Rückstand von 0,457 mit 0,246 Metall, demnach 0,479 = 47,90% Oxyd.

1 Aeq.	Bleioxyd	112	48,07
2 „	Säure	112	48,07
1 „	Wasser	9	3,86
		233	100,00

Basisches Salz. — Das dreibasische essigsaure Bleioxyd zu einer Auflösung eines neutralen citracartsauren Salzes gesetzt, erzeugt darin einen flockigen oder pulverförmigen Niederschlag, welcher nach einiger Zeit sein Volumen sehr vermindert. Dieses Salz verliert beim Austrocknen, bevor es gelb wird, 6% Wasser.

1 Grm. dieses Salzes ergab einen Rückstand von 0,678 mit 0,592 Metall, = 0,7235 Grm. Oxyd oder 72,35%.

Nach diesem einzigen Versuche könnte man in diesem Salze 2 Aeq. Bleioxyd und 3 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Säure annehmen und es als zweibasisches citracartsaures Bleioxyd betrachten.

Citracartsaures Kupferoxyd. — Man erhält es durch Vermischen der Auflösungen des essigsauren Kupferoxyds mit der Citracartsäure; je nach dem Grade der Concentration scheidet

es sich mehr oder weniger schnell in sehr kleinen körnigen, intensiv himmelblauen Krystallen aus. Dies ist das neutrale Salz.

1 Grm. des an der Luft getrockneten Salzes gab beim Glühen 0,348 oder 34,80% Kupferoxyd.

Man kann demnach für dieses Salz die folgende Zusammensetzung annehmen:

1 Aeq.	Kupferoxyd	40	35,09
1 „	Säure	56	49,15
2 „	Wasser	18	15,79
		114	100,00

Durch die Zersetzung eines neutralen citracartsauren Salzes erhält man mittelst essigsaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd gleichzeitig mit dem oben erwähnten neutralen Salze ein basisches, blassblaugrünes, an der Luft sehr verwitterndes Salz.

Das oben erwähnte ölige Product, welches ich durch die Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Citraconsäure erhalten habe, verwandelt sich nach dem Erkalten in eine gelbliche krystallinische Masse, welche beim Kochen mit Wasser einen gewürzhaften Geruch verbreitet, der sich dem der Pfeffermünze nähert und der Flüssigkeit einen zuckerigen Geschmack ertheilt.

Nach längerem Kochen mit neuem Wasser wurde diese krystallinische Masse in der Wärme mit Alkohol von 88% behandelt, und ich erhielt nach dem Erkalten zwei weisse krystallinische Körper, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit trennen liessen. Ich bezeichne sie vorläufig mit den Adjectivnamen *eulyt* und *dyslyt* (leicht und schwer löslich). Diese Nitroproducte sind weiss oder farblos, geschmack- und geruchlos.

Der eulyte Körper krystallisirt aus Alkohol in weissen, gestreiften, atlasglänzenden Prismen, aus Schwefeläther scheidet er sich in kleinen, durchsichtigen, sehr glänzenden Krystallen ab. Alkohol von 88% löst ihn in der Wärme leicht, in der Kälte sind aber 170 Theile zur Auflösung nöthig. Wasser löst bei derselben Temperatur nur ein Zehntausendstel. In kochendes Wasser geworfen, schmilzt er zu kleinen durchsichtigen Kügelchen; bleiben diese nach dem Erkalten weich und durchsichtig, so genügt die Berührung, um sie augenblicklich hart und undurchsichtig zu machen. Der geschmolzene eulyte Kör-

per erstarrt nach dem Erkalten zu einer blättrig krystallinischen Masse; diese Eigenschaft verliert er, wenn er längere Zeit der Wärme ausgesetzt war. Wird die Wärme vermehrt, so verflüchtigt er sich gänzlich und verbreitet einen dem Amyrin ähnlichen Geruch. Beim Erhitzen in einer Röhre bemerkt man rothe, salpetrigsaure Dämpfe; angezündet verbrennt er mit Flamme. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Wärme; der grösste Theil krystallisirt nach dem Erkalten wieder heraus.

Der dyslyte Körper krystallisirt aus Alkohol in feinen, glänzenden, durchsichtigen Nadeln, welche vierseitige, sehr zerbrechliche Prismen sind. Er krystallisirt auch in Nadeln aus der Auflösung in Schwefeläther. Bei 10° sind nahe 2200 Theile Alkohol von 88% zur Auflösung des dyslytischen Körpers nöthig, und nur 1500 Theile Alkohol von 97% bei derselben Temperatur. Man kann sagen, dass er im Wasser unlöslich ist, da bei 10° ohngefähr 24000 Theile zu seiner Auflösung nöthig sind. Er schmilzt in kochendem Wasser; nach dem Erkalten des Wassers bemerkt man indessen darin mit der Loupe einen geringen Absatz sehr kleiner, nadelförmiger Krystalle. Er schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich nach dem Erkalten in kleine glänzende Prismen verwandelt, selbst dann, wenn das Schmelzen längere Zeit fortgesetzt war.

Er verflüchtigt sich gänzlich zu kleinen durchsichtigen Krystallen, und verbreitet dabei einen eigenthümlichen Geruch, der dem des Kümmels und der Pfeffermünze ähnlich ist. Er löst sich auch in Schwefelsäure.

VIII.
Ueber Färberei.

Von

Mercer.

(Journ. d. pharm. et de chim. XX. 265.)

Pelouze zeigte, dass die baumwollenen oder leinenen Gewebe, wenn sie in concentrirte Salpetersäure getaucht und dann in Wasser eingeweicht werden, durchsichtiger werden, sich zusammenziehen und zugleich an Festigkeit gewinnen.

Mercer, ein englischer Chemiker, beobachtete kürzlich, dass unter dem Einfluss der Schwefelsäure, und sogar unter dem einer concentrirten Lösung von ätzendem Kali oder Natron, eine analoge Veränderung in den physikalischen Eigenschaften der Faser erzeugt werde.

Man kann nicht wissen, ob sich die Analogie nur auf die physikalischen Eigenschaften erstreckt; nur weiss man, dass das Product von Pelouze allein stickstoffhaltig ist.

Mercer unterwarf diese so veränderten Gewebe der Färbung und dem Drucken, und er bemerkte, dass unter sonst gleichen Umständen dieselben stets dunkler erscheinen als die nicht so vorbereiteten Gewebe.

Man kann den Versuch sehr leicht wiederholen. Ein leinenes oder baumwollenes Band wird zur Hälfte in eine starke Seifensiederlauge (eine concentrirte Lösung von Aetznatron) einige Minuten lang eingetaucht; nach dem Herausnehmen wird es mit vielem Wasser und selbst angesäuertem ausgewaschen, und so vorbereitet, ganz einige Augenblicke in eine Indigoküpe getaucht, dann der Luft ausgesetzt, ausgewunden und getrocknet. Man bemerkt, dass die beiden Enden des Bandes sehr ungleich gefärbt sind, und dass die Farbe an dem vorbereiteten Ende bedeutend dunkler ist als an dem nicht vorbereiteten. Der Unterschied mag wohl durch mehrere Ursachen bedingt sein, ohne Zweifel vorzüglich durch die Durchsichtigkeit, welche das Gewebe unter dem Einfluss des Alkali erlangt hat.

Die Farbe der beiden Modificationen des Gewebes würde mit der zu vergleichen sein, welche eine an dem einen Ende matte, an dem andern durchsichtige Glasröhre darbietet.

Die so einfache Entdeckung Mercer's wird häufige Anwendung finden können, wenn die Ersparung von Farben und der Vortheil, neue Farben zu erhalten, das Unangenehme des bedeutenden Zusammenziehens aufwiegt, welches eine andre Art des Webens erfordern würde, um den präparirten Stücken die im Handel geforderte Breite zu geben.

IX.
Neuer Dünger.

Von

De Sussex.

(Journ. d. pharm. et de chim. XX, 266.)

De Sussex empfiehlt bei der Benutzung der Düngerstätten dem vorher angesäuerten Dünger 5 bis 6 Procente kieselsaures Natron zuzusetzen. Dadurch glaubt er die Jauchen der Gruben in feste Massen zu verwandeln, ihren Transport und ihre freiwillige Austrocknung zu erleichtern. Die diesem Verfahren zu Grunde liegende Theorie ist sehr einfach; die zum Dünger zugesetzte Säure setzt die Kieselsäure in Freiheit; diese wird hydratisch, bläht sich schwammartig auf und giebt der Masse Festigkeit.

Wenn die dem Dünger zuzusetzende Säuremenge nicht zu beträchtlich ist, und dieser Zusatz keinen Schwierigkeiten begegnet, wie hinsichtlich des Umrührens, der Vermeidung des Schaums, der Entwicklung von Schwefelwasserstoff, wenn 5 bis 6 Procent des Silicats zur Aufsaugung genügen und wenn der Preis des Mittels seinem innern Werthe entspricht, so wird unzweifelhaft das von de Sussex vorgeschlagene Verfahren Anwendung finden. Der Vortheil würde sein, den grössten Theil der festen Stoffe des Düngers auf ein geringeres Gewicht und Volumen zurückzuführen. De Sussex erwähnt, dass die durch das Silicat fest gewordenen Massen ein ausgezeichnetes Düngemittel liefern, dass die lösliche Kieselsäure, welche sie den Pflanzen darböten, die Kraft der Stengel und der holzigen Theile vermehren, und zuletzt die Production ausserordentlich heben würden.

X.

Wirkung des salpetersauren Quecksilberoxyds auf Alkohol.

(Aus einem Briefe von C. Gerhardt in Paris a. d. Herausgeber.)

Wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in gewöhnlichen Alkohol giesst, so entsteht keine Reaction, sobald nur die Lösung des Salzes einen hinreichend grossen Säureüberschuss enthält.

Erwärmt man dann das Gemisch, so scheidet sich, ehe noch das Sieden eintritt, ein weisses Salz ab, aus mikroskopischen sechsseitigen Tafeln bestehend, dessen Bildung fortfährt, ohne dass man weiter zu erhitzen braucht. Dieses Salz ist eine Verbindung von salpetersaurem Quecksilberoxyd und salpetersaurem Aethyloxyd, in welchem 5 Aequivalente Wasserstoff durch Quecksilberoxyd versetzt sind (*nitrate éthylique 5 mercuré.*)

$$C_2 H_2 hg_6 O_7 N_2 = \begin{cases} NO_3 hg + \\ NO_3 (C_2 hg_5) \end{cases} + aq$$

oder

$$(NO_5, hgO + NO_5, C_4 hg_5 O + 2\ aq.)$$

Die Analyse gab:

		Berechnet:
Kohlenstoff	2,7—2,8	3,1
Wasserstoff	0,4—0,3	0,3
Quecksilber	78,4	78,3

Die Verbindung explodirt bei starkem Erhitzen, ohne jedoch eine Detonation zu geben wie das Knallquecksilber. Mit Kali und Ammoniak giebt sie ein graues Oxyd, welches sich in der Wärme in Chlorwasserstoffsäure löst, unter Entwicklung eines Fruchtgeruches. Die Lösung giebt dann mit Kali einen Niederschlag von Quecksilberoxyd.

XI.

Ueber eine Wandmalerei des 13ten Jahrhunderts.

Von

Dumas und ***Persoz.***

(*Compt. rend. XXXIII*, 509.)

Die unter der Leitung von Dubon und Lassus ausgeführte Restauration der heiligen Kapelle (*Sainte-Chapelle*) in Paris *) hat dieser den Glanz wiedergegeben, welcher dieses Gebäude als eines der schönsten Architecturwerke aus den Zeiten der Kreuzzüge erscheinen lässt. Die aufmerksamen Nachsuchungen, wozu jene Arbeiten Anlass gaben, haben zur Entdeckung einer „Verkündigung" geführt, welche auf der Mauer einer Fensterblende an der Nordseite der unteren Kapelle aufgetragen war. Diese Malerei des 13ten Jahrhunderts hat sich vollkommen erhalten; sie war im Styl und Anordnung offenbar die Nachahmung eines Glasgemäldes. Sie wurde sorgfältig von einem Mörtelüberzug befreit.

Der uns ertheilte Auftrag diese Malerei zu untersuchen, und die Natur ihrer Farben so wie der Bindemittel oder Ueberzüge, die zur Fixirung dienten, kennen zu lehren, war wegen der nothwendigen Schonung des Gemäldes ziemlich schwierig und erforderte viele Zeit und Mühe.

Das Fenster ist in drei Abtheilungen getheilt. Bei der Figur des Engel Gabriel, welche sich in der Abtheilung links befindet, sind alle Farben in Anwendung gekommen, deren Natur wir nebst den zu den verschiedenen Theilen der Arbeit angewendeten Verfahren nachgewiesen haben.

Ein fetter, harziger Ueberzug ähnlich dem, welchen Thenard und d'Arcet in der Kuppel des Pantheon warm auf die Mauer aufzutragen empfohlen haben, war auch auf dem Steine angewandt worden, der die Malerei der *Sainte-Chapelle* enthält. Es ist sogar wahrscheinlich, dass dieser Ueberzug des 13ten Jahrhunderts, zufolge seines Ansehens und seines Eindringens

*) Erbaut 1242.

in den Stein, ähnlich zusammengesetzt und angewendet worden ist, wie der von Thenard und d'Arcet. Der Ueberzug der Kuppel des Pantheon dringt indessen noch tiefer ein; man kann demnach hoffen, dass, hinsichtlich der Darstellung des Grundes, die Mittel der neueren Chemie diese Malereien wenigstens eben so vor dem Wechsel der Zeit sichern werden, wie die Malerei der *Sainte-Chapelle*, welche sich fünfhundert Jahre erhalten hat.

Auf diesen harzigen Ueberzug hatte der Maler der *Sainte-Chapelle* Blattgold befestigt, welches fast den ganzen Grund der Malerei bildet. Diese Goldblättchen waren aber nicht unmittelbar auf den harzigen Ueberzug aufgetragen. Es fand sich noch ein Zwischenmittel, welches vielleicht die Farbe des Goldes erhöhen oder erhalten sollte, eines rothorangenen Cementes, das wahrscheinlich aus einem im weichen Zustande mit Mennige gekneteten Bleipflaster (*emplâtre diapalme*) bestand. Einige Theile dieses ziemlich dicken Cementes hatten alle Eigenschaften und die Zusammensetzung eines solchen Gemisches.

Gepulvert, verbreitet es einen genau dem Bleipflaster ähnlichen Geruch. Beim Erhitzen schwärzt es sich; mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol giebt es Chlorblei und ein Gemenge fetter Säuren, welches die Eigenschaften eines Gemisches von Oelsäure und Margarinsäure darbietet.

100 Theile dieses Ueberzuges enthalten:

Bleioxyd	81
Fett	19
	100

Die Mennige haben wir nicht besonders bestimmt; es ist klar, dass ihr Verhältniss veränderlich ist.

Das Weiss, welches die Enden der Flügel des Engels und einige andere Theile des Gemäldes tragen, ist bleihaltig. Die Farbe löst sich in Essigsäure, welche das darunter liegende Blattgold bloss legt. Die Flüssigkeit giebt alle Reactionen der Bleisalze. Es ist demnach wahrscheinlich, dass zu den weissen Farben ein dem Bleiweiss ähnliches oder identisches Bleipräparat angewendet wurde.

Das Blau wurde offenbar mit zwei verschiedenen Farben dargestellt.

Das eine Blau der Gewänder geht beim Glühen in Grün

über, das geglühte Product löst sich in Salpetersäure und Salzsäure. Die verdampfte Lösung hinterlässt einen weissen Rückstand, welcher bei der Digestion mit Schwefelwasserstoffammoniak in unlösliches Eisensulphür und in lösliches phosphorsaures Ammoniak verwandelt wird. Derselbe Rückstand verwandelt sich mit Blutlaugensalz sogleich in Berlinerblau.

Das Blau der Gewänder war demnach phosphorsaures Eisenoxydul, wahrscheinlich natürliches.

Die übrigen blauen Theile der Malerei bieten ein ganz verschiedenes Ansehen. Mit krystallisirbarer Essigsäure behandelt, wird eine reichliche Menge einer harzigen Substanz entfernt, und es scheiden sich Lamellen eines sehr reinen blauen Körpers aus, welcher mit Ueberbleibseln von Blattgold, was zum Untergrund diente, vermischt ist.

Diese blauen Lamellen oder Staubtheilchen, bis zum starken Rothglühen erhitzt, hinterlassen einen weissen Rückstand. Concentrirte Alkalien sind ohne Einwirkung auf diesen Stoff, welcher hingegen mit Chlorwasserstoffsäure, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff seine Farbe verliert.

Dieses zweite Blau war demnach mit Ultramarin erhalten worden.

Das lebhafte Roth, mit welchem der Heiligenschein, der den Kopf des Engels umgiebt, gemalt war, bestand aus Vermillon. Denn mit Kalk destillirt wurde metallisches Quecksilber erhalten. Unter der Malerei konnte man leicht die Gegenwart der fast überall befindlichen Goldblättchen nachweisen, die in diesem Falle die Farbe des Vermillon zu erhöhen schienen.

Alle braunen und gelben Farben waren mit Ockerarten gemalt. Die grünen Farben bestehen aus Gemischen dieser Ocker mit phosphorsaurem Eisenoxydul. Die rosaen und violetten Farben boten uns beachtenswerthe Eigenschaften dar. Anfangs hielten wir sie für Krapplacke; wir konnten aber weder Alizarin, noch irgend einen anderen rosa oder roth färbenden Stoff ausziehen, welcher Analogie mit den färbenden Körpern dieser Art gehabt hätte.

Alkalien wirken wenig auf diese beiden Farben; Säuren, selbst die schwächsten, greifen sie an. Die so erhaltene Auflösung enthält Kalk mi[illegible] von phosphorsaurem Kalk. Diese

Farben waren demnach Gemische von kohlensaurem Kalk mit etwas phosphorsaurem Kalk.

Der rothe, vom harzigen Ueberzug befreite Stoff stellt unterm Mikroskope Lamellenfragmente dar, welche weder das Ansehen eines Niederschlags noch irgend eines krystallinischen oder amorphen, mineralischen Stoffes haben.

Vergleicht man dagegen die rosenrothen Farben des Gemäldes mit dem Pulver, welches aus den rosenrothen Muscheln, die an den Küsten der *la Manche* sehr häufig vorkommen, so findet man in diesen alle Merkmale der Farbe der *Sainte-Chapelle*.

Das rosenrothe Pulver der Muscheln hat denselben Ton; es verhält sich gegen Säuren und Alkalien eben so; letztere lösen Kalk mit etwas phosphorsaurem Kalk.

Allem Anschein nach wurde das im 13ten Jahrhundert angewandte rosenrothe Pulver durch Pulvern der rosenrothen Schalen der *Tellina fragilis* erhalten, die an den Küsten Frankreichs in grosser Menge gefunden werden.

Natürlich wurden wir zu der Vermuthung geführt, dass die violette Farbe, welche dieselben Eigenschaften wie die Rosafarbe besitzt, aus derselben Quelle erhalten sei. Unterm Mikroskope erblickt man kleine Massen mit gekrümmten Begränzungen, nicht aber flache, eckige, und an den Rändern unregelmässige oder gerade Bruchstücke, wie es beim rosarothen Pulver der Fall ist.

Der violette Stoff wird durch Alkalien wenig verändert und liefert durch Auflösung mit Säuren Kalk und Spuren von phosphorsaurem Kalk; es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass sein Ursprung derselbe ist.

Wir finden nun häufig Muscheln, welche, zwar nicht gleichförmig violett gefärbt sind, deren Oberfläche aber mit violetten Flecken bedeckt ist. Diess sind die Muscheln der *Neritina fluviatilis*. Wird der Stoff der violetten Flecken abgesondert, und mit Alkalien oder Säuren behandelt, so verhält er sich wie der violette Stoff des Gemäldes. Unter dem Mikroskop hat er dasselbe Ansehen.

Wir halten es demnach für wahrscheinlich, dass die rosenrothen und violetten Stoffe der *Sainte-Chapelle* aus jenen Muscheln durch einfache mechanische Vorbereitung erhalten wurden. Ihre Erhaltung wird die Aufmerksamkeit auf sie lenken,

um so mehr, als man in den letzten Jahren nicht ohne Erfolg zu weissen Farben die Trümmer von Meermuscheln angewendet hat, welche wegen des Perlmutterglanzes einen wahren Werth besitzen und wegen der Beständigkeit gegen Schwefelwasserstoff nichts zu wünschen übrig lassen.

Nach Beendigung dieses Theiles unserer Arbeit, blieb noch übrig, uns über die bei Anwendung der erwähnten Farben gebrauchten Mittel Kenntniss zu verschaffen.

Bei der Untersuchung des Gemäldes in dieser Hinsicht, schienen uns die Farben nicht mit Oel gerieben und mit einem Pinsel aufgetragen zu sein, wie es gewöhnlich jetzt geschieht.

Wie wir vermuthen, bedeckte der Maler des 13ten Jahrhunderts nach der Befestigung des Goldes die zu bemalende Stelle mit einem austrocknenden Oelfirniss, welcher, nachdem er eine passende Consistenz erlangt hatte, mit dem trocknen Farbenpulver nach einem der Fabrication der veloutirten Papiere gleichen Verfahren, bestäubt wurde.

Die Fixirung pulverförmiger Farben gelingt nach einer der Fabrication gemalter Gläser, der gewisser Töpfergeschirre, ähnlichen Weise, indem die Farbe als Pulver auf den mit Firniss bedeckten Ort aufgetragen wird.

Dieses Verfahren allein scheint uns geeignet, den Auftrag der Farben in sehr dünnen Lagen, wie wir ihn am Gemälde der *Sainte-Chapelle* wahrnehmeu, und den frischen und reinen Farbenton zu erklären, welcher keineswegs durch die braune Färbung des fetten Ueberzugs beeinträchtigt ist, der in den Stein gedrungen oder auf dem Blattgold aufgetragen war.

Uebrigens war das ganze Gemälde zuletzt mit einem Wachsüberzug bedeckt worden, welcher den Farben heute noch ein glänzendes Ansehen giebt und vor der Einwirkung der Feuchtigkeit schützt.

Herr Dumas gab bei dieser Gelegenheit einige Notizen über die Mittel, deren man sich in den unteren und feuchten Theilen der *Sainte-Chapelle* bedient hat, um Eisen in Stein zu befestigen. Das Eisen hat sich vollkommen erhalten, aber es ist mit Bleioxyd eingekittet. Dieses könnte warm angewendet sein, denn beim Eingiessen desselben in die eingemeiselten

Löcher fanden Dumas und Persoz, dass es dem Eisen fest anhaftet, und dass, wenn es sich von dem Steine durch Zusammenziehung trennt, der Raum bald wieder ausgefüllt und die Vereinigung wieder hergestellt wird, indem sich durch den Einfluss der feuchten Luft kohlensaures Bleioxyd oder Bleioxydhydrat bildet. Die Kitte der Sainte-Chapelle bestehen grösstentheils aus reinem Bleioxyd; an der Oberfläche, wo es mit dem Stein in Berührung steht, ist es mit einer Kruste von kohlensaurem Bleioxyd und Bleioxydhydrat bedeckt. Nach den physikalischen Characteren des Bleioxydes dieser alten Kittungen möchte man indessen glauben, dass sie in der Kälte gemacht worden wären.

XII.

Ueber den Pimelit.

Von

W. Baer.

Mit diesem Namen hat Karsten zwei Arten von Mineralien belegt, von denen bis jetzt noch unentschieden war, ob sie wirklich zusammengehören. Nur von der einen Art, der zerreiblichen, wie Karsten sie nennt, besitzen wir eine Analyse von Klaproth*).

Zwar hat C. Schmidt eine Untersuchung eines Minerals veröffentlicht**), welchem er den Namen Pimelit beilegt; aber dieses Mineral ist sowohl seinem äussern Character, als auch dem specifischen Gewichte und der Zusammensetzung nach wesentlich von dem Pimelit verschieden, so dass Glocker demelben den Namen Alizit gegeben hat.

Obgleich die chemische Natur des festen, oder wie Karsten ihn nennt, verhärteten Pimelits, bis jetzt nicht bekannt war, so sind doch über seine Identität mit der grünen Chrysopraserde Klaproth's oder dem zerreiblichen Pimelit Kar-

---

*) Beitr. z. ch. Kenntn. d. Min. Bd. II. p. 134.

**) Poggendorff's Annalen Bd. LXI. p. 388.

sten's*) bereits Zweifel erhoben worden, weshalb auch der Name Pimelit mehr auf den verhärteten beschränkt worden ist. Um nun diese Zweifel zu heben und die chemische Natur des wahren Pimelits, über die in der mineralogischen Literatur noch grosse Verworrenheit herrscht, kennen zu lernen, habe ich eine Untersuchung desselben unternommen, deren Resultate ich im Folgenden mittheile.

Durch die Güte des Herrn Professor Dr. A. F. Glocker in Breslau, der mir auf meine Bitte mit der grössten Bereitwilligkeit einige der besten Exemplare seiner Privatsammlung übersandte, wurde ich in den Stand gesetzt, diese Arbeit auszuführen zu können, wofür ich hier demselben öffentlich meinen Dank ausspreche.

Die mir zur Untersuchung zu Gebote stehenden Stücke waren dick, im Bruche flachmuschelig, in der Härte zwischen Gyps und Kalkspath stehend, von Wachsglanz und an den Kanten durchscheinend. Der Pimelit ist ziemlich fettig anzufühlen, — woher auch der Name, — und nicht an der Zunge hängend. Durch Chlorwasserstoffsäure lässt er sich leicht aufschliessen, selbst auch nach dem Glühen.

In den mineralogischen Handbüchern wird das specifische Gewicht dieses Minerals zu 2,23 bis 2,28 angegeben, von welcher Angabe jedoch meine Bestimmungen abweichen. Ich fand dafür bei + 21°,25 C. 2,76 und dann bei einem andern Versuch mit anderm Material bei + 19° C. 2,71. Diese Abweichung rührt wohl daher, dass bei den ältern Bestimmungen des specifischen Gewichts grössere Stücke des Minerals, die in der Regel mehr oder weniger hohle Räume enthalten, verwendet worden sind, während ich zu der meinigen Pulver genommen habe.

Vor dem Löthrohr erhielt ich die Reactionen, welche Berzelius angiebt**); mir blieb bei der Behandlung mit Soda

---

*) Dass Letzterer beide Mineralien für identisch gehalten hat, ersieht man daraus, dass er in seinen mineralogischen Tabellen, 2. Aufl. p. 26 und 27, bei dem zerreiblichen Pimelit ausdrücklich die Klaproth'sche Analyse aufführt.

**) Die Anwendung des Löthrohrs in der Chemie und Mineralogie 4. Aufl. p. 182.

nach dem Abschlämmen der Kohle nicht viel reducirtes Nickel zurück. Weder das Mineral, noch das bei der Untersuchung erhaltene Nickeloxydul gab vor dem Löthrohr eine Spur einer Reaction auf Kobalt.

Erhitzt man das Mineral in einem Kölbchen, so giebt es viel Wasser; das Mineral schwärzt sich dabei und man nimmt einen bituminösen Geruch wahr, ein Anzeichen, dass in dem Pimelit ein organischer Körper enthalten sei. Bei fortdauernder Erhitzung verbrennt die ausgeschiedene Kohle, die schwarze Farbe verschwindet und das Mineral nimmt eine graugelbliche, ins Braune sich ziehende Farbe, die der wasserfreien Nickeloxydulsalze und des Eisenoxyds an.

Um die Natur und die Menge der in dem Pimelit enthaltenen organischen Substanz zu bestimmen, wurden 1,112 Grm. desselben in einem Glasrohr im Sauerstoffstrome geglüht. Die aufgefangene Kohlensäure wog 0,018 Grm., die 0,44 p. C. Kohlenstoff entsprechen, und das Wasser 0,240 Grm. oder 31,58 p. C. Der Verlust, den das Mineral beim Glühen erlitten hatte, betrug 0,2375 Grm. oder 21,36 p. C. Aus diesen Resultaten geht hervor, dass neben dem Kohlenstoff auch Wasserstoff in dem Pimelit enthalten gewesen ist, denn sonst müsste der Verlust, den das Mineral beim Glühen erlitten hat, gleich sein der Summe des aufgefangenen Wassers und des Kohlenstoffs. Diese ist aber grösser, weil der in dem Mineral vorhanden gewesene Wasserstoff sich mit einer gewissen Menge Sauerstoff zu Wasser verbuuden hat. Um diese Menge Sauerstoff ist also die Summe des Wassers und des Kohlenstoffs grösser, als der Glühverlust des Minerals. Bezeichnen wir sie mit x, so ist $21,36 = 21,58 + 0,44 - x$; x also $= 21,58 + 0,44 - 21,36 = 0,66$. Dieser Menge Sauerstoff entsprechen 0,08 Wasserstoff, von dem man annehmen kann, dass er in dem Mineral mit dem 0,44 Kohlenstoff zu 0,52 Halbkohlenwasserstoff verbunden enthalten gewesen sei. Freilich könnte man einwenden, dass in dieser organischen Verbindung auch noch Wasserstoff und Sauerstoff enthalten gewesen sei, gerade in dem Verhältniss, wie im Wasser. Aber da diese Kohlenwasserstoffverbindung in der organischen Natur häufig vorkommt, so ist ihre Annahme in dem Pimelit wohl gerechtfertigt. Für Wasser bleiben demnach 20,84 p. C.

Im Luftbade bei + 110° C. getrocknet, verlor das Mineral im ersten Versuch 8,70 p. C., und im zweiten 8,91 p. C.; beim Glühen noch im ersten Versnch 12,51 p. C. und im zweiten 12,03 p. C. Der Glühverlust betrug also im ersten Versuch 21,21 p. C. und im zweiten 21,54 p. C., im Mittel also 21,375 p. C.

Die Resultate zweier Analysen des nicht getrockneten Minerals waren folgende:

	I.	II.
Kieselsäure	35,46	35,56
Eisenoxyd	2,90	2,44
Thonerde	22,76	22,94
Talkerde	14,64	14,43
Nickeloxydul	2,78	2,73
Glühverlust	21,21	21,54
	99,75	99,64

Nehmen wir aus diesen beiden Analysen das Mittel, und ziehen wir vom Glühverlust das Gewicht der organischen Substanz ab, so ergiebt sich für den Pimelit folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	35,80	18,60	
Eisenoxyd	2,69	0,81	11,60
Thonerde	23,04	10,79	
Talkerde	14,66	5,69	6,28
Nickeloxydnl	2,78	0,50	
Wasser	21,03	18,69	
	100,00		

Der Sauerstoff der Kieselsäure, der Basen mit 3 Atomen Sauerstoff, der mit einem Atom und des Wassers, verhält sich wie 3 : 2 : 1 : 3. Hieraus leitet sich folgende Formel ab:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Mg}_3\\ \dot{Ni}_3\end{matrix}\right\}\dddot{Si}+2\left.\begin{matrix}\dddot{Al}\\ \dddot{Fe}\end{matrix}\right\}\dddot{Si}+9\dot{H}.$$

Aus der Vergleichung dieser Resultate, mit denen Klaproth's*) geht hervor, dass die beiden Mineralien, die Karsten mit dem Namen Pimelit belegt hat, in ihrer chemischen Natur wesentlich von einander verschieden sind, so dass dieser Name für Beide gemeinschaftlich nicht mehr gebraucht werden kann.

*) A. a. O., sowie auch Rammelsberg's Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie, 2. Abtheilung, p. 58.

Aus der von Klaproth angegebenen Zusammensetzung der grünen Chrysopraserde, nach der sich der Sauerstoffgehalt der Basen $\dddot{R}$, der Basen $\dot{R}$, der Kieselsäure und des Wassers wie 1 : 1,83 : 8,46 : 15,76 verhält, lässt sich keine Formel ableiten, so dass dieses Mineral nur als ein Gemenge angesehen werden kann.

Wir finden in den Handbüchern der Mineralogie die verschiedensten Angaben und Vermuthungen über die Zusammensetzung des Pimelits. So z. B. ist nach Beudant der Pimelit ein Bisilicat des Nickeloxyduls mit 20 At. Wasser ($\dot{N}i\,\dddot{S}i_2 + 20\dot{H}$.) Er giebt dafür folgende Zusammensetzung an:

	Sauerstoffgehalt.
$43\,\dddot{S}i$	22,25
$17\,\dot{N}i$	3,62
$40\,\dot{H}$	35,56

Das Verhältniss des Sauerstoffgehaltes des Nickeloxyduls zu dem der Kieselsäure und des Wassers ist 1 : 6,17 : 9,82, wonach sich nur 10 Atome Wasser ergeben. Berechnen wir die einzelnen Bestandtheile nach der Formel $\dot{N}i\,\dddot{S}i_2 + 10\dot{H}$, so erhalten wir:

$42{,}01\,\dddot{S}i$
$17{,}07\,\dot{N}i$
$40{,}92\,\dot{H}$.

Dagegen spricht Leonhard*) die Vermuthung aus, dass der Pimelit, den er mit der grünen Chrysopraserde Klaproth's für identisch hält, nichts weiter sei, als ein durch Nickeloxydul grün gefärbter Speckstein. Da er nun diesen Ausspruch mit den Angaben Klaproth's nicht in Uebereinstimmung bringen kann, so spricht er die weitere Hypothese aus, dass auch wohl andere Mineralien, wie halbaufgelöste Halbopale, grün gefärbtes Steinmark für Pimelit gehalten worden sind. Dass dies wirklich sollte geschehen sein, ist nicht leicht anzunehmen, denn schon eine oberflächliche Betrachtung der äussern Kennzeichen dieser verschiedenen Mineralien belehrt uns, dass sie wesentlich von einander verschieden sind.

---

*) Handbuch der Oryktognosie p. 512.

Durch die oben angegebenen Daten, so wie durch die daraus sich ergebende Formel habe ich gezeigt, dass der Pimelit weder ein Bisilicat des Nickeloxyduls, noch ein durch Nickeloxydul grün gefärbter Speckstein, — nach Lychnell und Berzelius neutrale kieselsaure Talkerde, in der zuweilen Eisenoxydul einen Theil der Basis ersetzt, mit Talkerdehydrat, — sondern eine Verbindung von einem Atom Drittelsilicat der Talkerde, — theilweise durch Nickeloxydul ersetzt, — mit zwei Atomen Drittelsilicat der Thonerde, — theilweise durch Eisenoxyd ersetzt, — und neun Atomen Wasser ist.

XIII.

Ueber die in den Fumarolen der phlegräischen Gefilde vorkommenden Substanzen.

Von

Arcang. Scacchi.

(*Memorie geologiche sulla Campania. Mem. III. Esame delle sostanze che si formano presso i fumaroli della regione flegrea* 1849. *Rendiconto della R. Accadem. della Scienze di Napoli.*)

Der Verfasser hat von Neuem eine Untersuchung der in den Fumarolen sich bildenden Verbindungen angestellt und theils ausser den schon früher von Andern beschriebenen, einige neue entdeckt, theils einige der bekannten einer neuen chemischen Analyse unterworfen. Es sollen hier alle die Verbindungen, welche er in der oben citirten Abhandlung weitläufiger bespricht, namhaft gemacht, aber nur von den neuen Mineralspecies etwas Ausführlicheres mitgetheilt werden, während die Resultate der chemischen Analysen schon bekannter Verbindungen gleichfalls ihren Platz finden sollen.

Die von Sc. überhaupt angeführten Substanzen sind: Alotrichin*) Alumogen (schwefelsaure Thonerde), Alaun**), Vol-

*) Federalaun, Haarsalz, Eisenalaun. Rammelsb. Handwörterb. I, 9. II, 208.

**) Beudant *Traité élem.* 1832. II, 490.

tait*), Coquimbit**), Gyps, Bittersalz (Epsomit), Glaubersalz (Exanthalose)***), Misenit, Mascagnin****) Ammoniakalaun, Schwefel, Schwefelkies, Realgar, Dimorphin, Mispickel, Salmiak, Sassolin, Eisenoxyd, Opal.

Als neue Mineralspecies bezeichnet Sc. Misenit, Dimorphin und Alotrichin†). Letztere Substanz scheint aber vielmehr ein Gemenge von schwefelsauren Salzen der Thonerde und des Eisenoxyduls oder der Federalaun oder der von Rammelsberg sogenannte Eisenalaun zu sein, mit welchem die Analyse Scacchi's ziemlich nahe übereinkommt. Er hat nach den Resultaten seiner Untersuchung die Zusammensetzung $3\dot{Fe}\dddot{S} + 2\ddot{\ddot{Al}}\dddot{S}_3 + 54\dot{H}$ berechnet; indessen ist die Analyse nicht so scharf ausgeführt, dass man in Bezug auf die Zahlen für das Eisenoxydul und das Wasser nicht einige Bedenken haben sollte.

Misenit.

Am nördlichen Rande des Hafens von Misene ist eine Grotte in dem Tuff, welche von den Landleuten „Schwefelhöhle" genannt wird. In der That merkt man beim Eintritt iu die Grotte den starken Schwefelgeruch, ohne dass man, wie es sonst in den Fumarolen der Fall ist, Dämpfe sieht, ohne dass das Gestein der Höhle eine merklich höhere Temperatur besässe, und ohne dass sich andere deutliche Merkmale der Zersetzung desselben in der Farbe wahrnehmen liessen. Die Grotte ist ausgekleidet mit salzigen Substanzen, welche indessen keinen einzigen Schwefelkrystall enthalten, und es ist hier eine Art Fumarole ohne Wasserdämpfe. Unter den salzigen Substanzen findet sich ausser den gewöhnlich in den Fumarolen vorkommenden schwefelsauren Doppelsalzen (Alaun etc.) eine in feinen seidenglänzenden Fasern krystallisirte Substanz von schmutzig

---

*) Rammelsb. 1. Suplem. z. Handwörterb. p. 4. Alaun.

**) Rammelsb. Handwörterb. I, 201.

***) Beudant Traité.

****) Rammelsb. Handwörterb. I, 412.

†) Der Verf. will das Wort aus ἅλς und τριχινος zusammengesetzt wissen, daher müsste es heissen Halotrichin.

weisser Farbe, der Misenit. Derselbe schmolz über der Berzelius'schen Lampe, löste sich leicht in Wasser, in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung entstand durch salpetersaures Silberoxyd keine Trübung und durch Ammoniak fiel nur eine höchst geringe Menge Thonerde mit einer Spur Eisenoxyd. Die quantitative Analyse ergab in 100 Theilen:

		Sauerstoffgehalt.
Schwefelsäure	56,93	34,16
Kali	36,57	6,21
Thonerde	0,38	0,18
Wasser	6,12	5,44

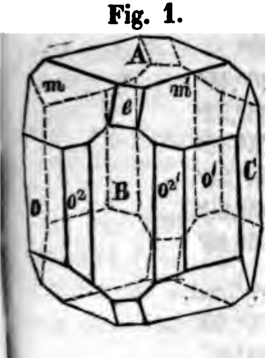
Der Misenit ist also $\dot{K}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, mit etwas $\dot{K}\dddot{S}$ und einer Spur schwefelsaurer Thonerde oder Alaun vermengt.

Dimorphin.

In der Nähe der grossen Fumarole der Solfatara finden sich feine Spalten von bedeutender Tiefe, deren Wände mit Krystallen von Realgar und kleinen orangegelben diamantglänzenden Prismen überkleidet sind. Letztere sind oft auf dem Realgar aufgewachsen, bisweilen kommen sie allein vor, meistens aber in grosser Anzahl zusammengehäuft und parallel mit ihren gleichnamigen Axen gestellt. Diese Krystalle, von Sc. *Dimorphin* genannt, haben folgende Eigenschaften: sie sind glänzend, durchsichtig oder durchscheinend, sehr zerbrechlich und ohne deutliche Spaltbarkeit; ihr Pulver ist safrangelb. In einer Porcellanschale erwärmt, schmelzen sie zu einer rothen durchscheinenden Masse, welche bei weiterem Erhitzen braun wird, reichliche gelbe Dämpfe entwickelt, dann sich entzündet und wie Schwefel ohne Rückstand verbrennt. Mit Soda in einer Glasröhre erhitzt, giebt der Dimorphin an dem obern Theil der Röhre einen dunkelgrauen Metallspiegel, indem Knoblauchgeruch sich verbreitet. In kalter Kalilauge zersetzt er sich unter Zurücklassen eines braunen Pulvers, während ein Theil sich löst. In mässig erwärmter Salpetersäure löst er sich vollständig auf. Spec. Gew. = 3,58.

Das Mineral findet sich in zwei Krystallformen, die man nicht wohl zu derselben Species rechnen kann und ist deshalb

Fig. 1.



von Sc. Dimorphin genannt worden. Die häufiger vorkommende Form ist Fig. 1. dargestellt; und das Axenverhältniss ist darin:

$$a : b : c = 1 : 1{,}287 : 1{,}153$$

Zeichen für die verschiedenen Flächen.

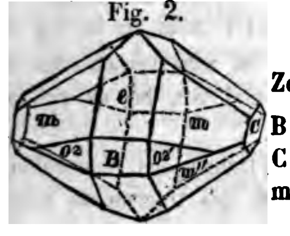
A = a, ∞ b, ∞ c,	c = a, b, ∞ c,
B = ∞ a, b, ∞ c,	o = ∞ a, b, c,
C = ∞ a, ∞ b, c,	o^2 = ∞ a, b, 2c,
m = a, b, c.	

	gemessen.	berechnet.
A : B =	90°	90°
A : c =	90°	90°
B : c =	90°	90°
A : e =	141°,55′	142°,10′
*A : m =	130°,40′	130°,40′ *)
B : o^2 =	150°,52′	150°,49′
B : o =	131°,43′	131°,50′

	gemessen.	berechn.
*0 : 0′ =	83°,40′	83°,40′
o^2 : $o^{2\prime}$ =	121°,41′	121°,38′
m : m′ =	111°,0′	111°,10′
m hint. : m′ =	119°,2′	119°,14′
m′ : e =	145°,40′	145°,35′
m′ : B =	120°,14′	120°,23′
m′ : C =	124°,23′	124°,25′
o : o^2 =	161°,5′	161°,1′

In Figur 2. ist das Axenverhältniss:

Fig. 2.



$$a : b : c = 1 : 1{,}658 : 1{,}508$$

Zeichen für die verschiedenen Flächen.

B = ∞ a, b, ∞ c,	c = a, b, ∞ c,
C = ∞ a, ∞ b, c,	i = a, ∞ b, c,
m = a, b, c,	o^2 = ∞ a, b, 2c.

*) Die mit Sternchen versehenen Messungen haben hauptsächlich bei der krystallographischen Berechnung zur Grundlage gedient.

	gemessen.	berechnet.
B : C =	90°	90°
*m : m′ =	120°,40′	120°,40′
m′ : m″ =		83°,52′
m hint. : m′ =	126°,29′	126°,40′
m′ : e =	150°,18′	150°,20′
*m′ : i =	153°,20′	153°,20′
m′ : B =		116°,40′

	gemessen.	berechnet.
C′ : m′ =	119°,36′	119°,40′
B : e =		121°,6′
C : i =	123°,32′	123°,38′
e hint. : c =	117°,42′	117°,48′
i „ : i =	112°,41′	112°,45′
o² : o′² =	121°,48′	122°,14′
B : o′² =		151°,7′

Es ist also das Verhältniss der Axen b und c in de
stallen des 1. Typus und das der gleichnamigen Axen
Krystallen des 2. Typus fast dasselbe. Vergleicht. m.
Axen b des 1. und 2. und die Axen c des 1. und 2.
mit einander, so findet sich das Verhältniss 7 : 9. C
man hiernach die Winkel der Krystalle des 2. Typus,
hält man:

m : m′ = 119°,58′	e : e hint = 117°,42′	B : e = 1
m′ : m″ = 84°,22′	i : i hint = 111°,58′	B : o² = 1
m hint : m′ = 126°,46′	o² : o′² = 121°,38′	C : i = 1

Und die Zeichen für die Flächen der Krystalle des
pus im Vergleich mit denen des 1. Typus werden alsdan
m = a, $^9/_7$ b, $^9/_7$ c; e = a, $^9/_7$ b, ∞ c; i = a, ∞ b,

Das Auftreten einer Mineralsubstanz in zwei verschi
Typen steht indess nicht vereinzelt da und Sc. hat es
beim *Humit* nachgewiesen*).

Es sind die Krystallwinkel einiger Flächen des Dim
allerdings denen einiger analogen Flächen des Operment
ähnlich; indessen hält Sc. wegen der sehr abweichender

*) Vergl. d. Journ. LIII. p. 156.

lung anderer Flächen und des Mangels an Spaltbarkeit beim Dimorphin beide nicht für identisch.

Was die chemische Zusammensetzung des Dimorphins betrifft, so überlässt Sc. die genauere Ermittelung derselben weiteren Untersuchungen. Aus der geringen Menge (0,56 Grm.), die er zur Analyse hatte, schliesst er die Formel As_2S_3, wenn 1 As = 936,48 gesetzt wird, denn er erhielt 24,55 p. C. Schwefel (aus der mit Salpetersäure oxydirten Flüssigkeit als 0,999 Grm. schwefelsaure Baryterde) und 75,45 p. C. Arsenik (aus dem Verlust.)

XIV.

Notizen.

1. *Ueber das Methol.*

Schweizer und Weidmann bezeichnen mit dem Namen Methol eine ölartige Flüssigkeit, welche bei der Destillation von Xylit, Mesit u. s. w. mit concentrirter Schwefelsäure erhalten wird und nach ihnen die Formel $C_{12}H_{18}$ besitzt. Nach Völckel (Pogg. Ann. 1851 Nr. 9) ist dasselbe eine gemengte Flüssigkeit. Durch wiederholte Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure verschwand etwa die Hälfte davon. Das übrigbleibende ist eine klare farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure wird es nur langsam zersetzt. Es brennt mit leuchtender russender Flamme. Das Sieden beginnt bei 160°, das volle Kochen bei 170° — allmählich steigt das Thermometer bis 220°. Das Destillat zeigte zu Anfang wie zu Ende gleiche Zusammensetzung, nämlich C_3H_4. Das Methol ist daher ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe von der Formel nC_3H_4. Nach Zusammensetzung und Eigenschaften sind diese Kohlenwasserstoffe identisch mit denen, welche Völckel aus den flüchtigen Oelen des Holztheeres durch concentrirte Schwefelsäure abgeschieden hat. Xylit und Mesit verhalten sich gegen concentrirte Schwefelsäure wie das Aceton, mit welchem sie gleiche Zusammensetzung haben. Die Endglie-

der der Einwirkung sind Kohlenwasserstoffe von der Formel n(C_3H_4) welche V. als α β γ Mesitylen zu nennen vorschlägt.

---

2. *Meteoreisen von Schwetz an der Weichsel.*]

Rammelsberg (Pogg. Ann. 1851,9) hat dieses 1850 aufgefundene Meteoreisen (s. Pogg. Ann. Bd. 83. 594.) analysirt. In der salzsauren Lösung fanden sich

93,18 Eisen,
5,77 Nickel,
1,05 Kobalt,

etwa das Verhältniss, mit Ausnahme des grössern Kobaltgehaltes, wie in dem Eisen von Braunau, Seläsgen, Arva und Bohumiliz. Der beim Auflösen bleibende schwarze Rückstand enthält ausser Kohle eine Phosphorverbindung.

Nach Abzug von Kohle und Sand bestand der Rückstand (0,098 p. C. d. Eisens) aus

Eisen	22,59
Nickel	34,77
Kupfer	4,74
Chrom	3,90
Phosphor	34,13

---

3. *Reagens auf Harnstoff.*

Wenn man nach Liebig (Ann. der Chemie und Pharm. Octbr. 1851) eine Lösung von reinem Harnstoff mit Kalilauge stark alkalisch macht und tropfenweise eine Sublimatlösung hinzusetzt, so erhält man einen weissen Niederschlag, der eine Verbindung von Quecksilberoxyd mit Harnstoff ist.

Eine verdünnte wässerige Sublimatlösung lässt sich bekanntlich mit einer Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali im Ueberschuss mischen, ohne dass in den ersten Minuten ein Niederschlag entsteht. Setzt man diesem Gemisch Harnstofflösung zu, so bildet sich sogleich ein Niederschlag von Harnstoff-Quecksilberoxyd. Die Verbindung ist so wenig löslich in Wasser, dass $^1/_{5000}$ Harnstoff auf diese Weise in einer Flüssigkeit angezeigt wird. Aus Harn kann man auf diese Weise allen Harnstoff niederschlagen. Eine Methode zur quantitativen Bestim-

nung desselben nach diesem Verfahren wird der Verfasser später mittheilen.

---

4. *Kreatinin in Kälberharn.*

Socoloff (Ann. d. Ch. u. Pharm. 1851. Octbr.), welcher bereits das Vorkommen von Kreatinin im Pferdeharn nachgewiesen hat, zeigt jetzt, dass dasselbe auch neben Allantoin im Kälberharn vorkommt, und zwar in so grosser Menge, dass er diesen Harn für das vortheilhafteste Material zur Gewinnung des Kreatinins hält.

---

5. *Uroxansäure und ein Druckfehler in Marchand's chem. Tafeln.*

Städeler (Ann. d. Ch. u. Pharm. Octbr. 1851) macht darauf aufmerksam, dass ein Druckfehler in Marchand's chemischen Tafeln (d. J. 39) zur Aufstellung einer falschen Formel für die Uroxansäure (d. Journ. Bd. 54. 32.) Veranlassung gegeben hat. Es ist nämlich in den angeführten Tafeln p. 7. für den Stickstoffgehalt des Chlorplatinammoniums der Logarithmus 69791 statt 79792 gesetzt worden. Demzufolge wurden im uroxansauren Kali 11,89 p. C. Stickstoff statt 15,87 angenommen. Es sind nun aber nicht 3, sondern 4 Aeq. Stickstoff darin enthalten und die Zusammensetzung des krystallinischen Salzes muss durch die Formel $2KO + C_{10}H_8N_4O_{10} + 6$ aq ausgedrückt werden, die der freien Säure durch $2HO + C_{10}H_8N_4O_{10}$, womit die gefundene Zusammensetzung ziemlich gut stimmt. Aus der Harnsäure entsteht die Uroxansäure durch Assimilation von 6 At. Wasser

$$\underbrace{2HO + C_{10}H_2N_4O_4 + 6\,aq}_{\text{Harnsäure.}} = \underbrace{2HO + C_{10}H_8N_4O_{10}}_{\text{Uroxansäure.}}$$

---

6. *Ueber die Basicität der Asparaginsäure. Von A. Laurent.* *(Compt. rend. des trav. d. chim. Juin 1851.)*

Nach Liebig würde die Asparaginsäure zweibasisch sein und ihr Silbersalz würde enthalten $C_8H_{10}N_2O_6 + 2AgO$*).

*) Nach Gerhard's Bezeichnungsweise.

Da diese Sättigungscapacität weder mit der Theorie [illegible] Aminsäuren (die Asparaginsäure als Malaminsäure betrachtet) noch mit dem Gesetz der Sättigung der copulirten Säuren Ger-hard's übereinstimmt, so erbat ich mir von Pasteur ein oder zwei Grammen Asparaginsäure, welche mir zu folgenden Ver-suchen gedient haben: 1 Aeq. Asparaginsäure wurde mit [illegible] als 2 Aeq. Kali behandelt, und zu der concentrirten und st[illegible] alkalischen Flüssigkeit, Alkohol hinzugefügt, welche eine [illegible] rige Masse fällte, die sich leicht mit Alkohol waschen [illegible] und bei der Analyse $C_8 H_{12} N_2 O_7 + KO$ gab. Es würde [illegible] nach, wenn die Asparaginsäure zweibasisch wäre, diese S[illegible] bei einem grossen Ueberschuss von Kali nur ein saures S[illegible] geben.

Wenn die Asparaginsäure eine Aminsäure ist, so musste [illegible] ein lösliches Silbersalz geben, während das von Liebig [illegible] haltene Salz unlöslich ist.

Ich setzte zu einer Auflösung von salpetersaurem Silb[illegible] oxyd neutrales asparaginsaures Ammoniak: es entstand k[illegible] Niederschlag, aber auf Zusatz von Alkohol bildete sich [illegible] weisse Masse, welche filtrirt und schnell mit Alkohol gewasch[illegible] bei der Analyse die Zusammensetzung eines einbasischen asp[illegible] aginsauren Salzes mit einem Ueberschuss von 2 bis 3 Proc[illegible] Silber gab. Dieser Ueberschuss von Silber kommt von der Zer[illegible] setzung des Salzes, welches sich beim Auswaschen leicht in [illegible] von Liebig dargestellte Salz mit 2 Atomen Silber umwandelt.

Setzt man neutrales asparaginsaures Ammoniak zu salpeter-saurem Silberoxyd, so bildet sich kein Niederschlag; [illegible] man aber einen geringen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, [illegible] wird nicht zweibasisches asparaginsaures Silberoxyd, sondern nur Silberoxyd gefällt.

Ich glaubte, Liebig habe sein Salz durch einen Ueber-schuss von Ammoniak beim Kochen erhalten, und dadurch nicht in zweibasisches asparaginsaures Silberoxyd, sondern in aepfel-saures Silberoxyd verwandelt, welches bis auf einige Tausend-stel, nahe dieselbe Menge Silber enthält. Ich kochte demnach die schwach ammoniakalische Flüssigkeit, welche das gefällte Silberoxyd enthielt. Dieser Niederschlag verschwand, und an seine Stelle bildete sich ein weisser krystallinischer Absatz, welcher offenbar Liebig's Salz war. Ich unterwarf es der

alyse, in der Meinung, dass es keinen Stickstoff enthalte, r ich erhielt das, was das asparaginsaure Salz geben musste.

weit war ich mit meinen Versuchen gekommen, die ich steur mittheilte. Einige Monate nacher erhielt ich von dien folgende Mittheilung:

„— — Sie glaubten, dass diese Säure einbasisch sei, fann aber ein Hinderniss dieser Annahme in der Zusammentzung eines asparaginsauren Silbers. Um Ihrem Wunsche zu tsprechen, habe ich mich mit dieser Frage beschäftigt; die genden Details, die ich aus einer Arbeit entnehme, die ich chstens veröffentlichen werde, lassen über Ihre Annahme kein Zweifel übrig. Diese Säure ist einbasisch, aber sie hat die genthümlichkeit, Salze mit 2 Aeq. Base zu bilden, wodurch icht ein Irrthum, hinsichtlich ihrer Sättigungscapacität entehen kann.

Die Aspartate mit 1 Aeq. Basis ($C_8 H_{12} N_2 O_7 + MO$) verlten sich gegen Reagenspapier neutral; es giebt weder saure partate noch Doppel-Aspartate. Die neutralen Aspartate fälln das essigsaure Bleioxyd nicht, da das neutrale asparaginsre Bleioxyd sehr leicht löslich ist. Wird zu dieser Auflösng Ammoniak hinzugefügt, so bildet sich, wenn die Flüssigit verdünnt ist, kein Niederschlag, aber den Tag darauf heiden sich perlmutterglänzende Krystalle, zu sphärischen assen vereinigt, ab. Dieses Salz ist wasserfrei und hat die isammensetzung $C_8 H_{12} N_2 O_7 + 2PbO$. Es reagirt alkalisch, st sich bemerklich in Wasser. Leitet man einen Strom Kohnsäure in die Flüssigkeit, so wird kohlensaures Bleioxyd gellt, und die filtrirte und verdampfte Flüssigkeit scheidet ein hön krystallisirtes Salz ab $C_8 H_{12} N_2 O_7 + PbO + 4HO$.

Das krystallinische Silbersalz besteht aus $C_8 H_{12} N_2 O_7 + AgO$, die Formel erfordert 60,7 Procent Silber. Ich fand in vei verschiedenen Präparaten 60,8. Die Formel $C_8 H_{10} N_2 O_6 + 2AgO$ erfordert 62,2. Es ist daher die Formel der Asaraginsäure sicherlich $C_8 H_{12} N_2 O_7 + H_2 O$.“

Man hat demnach bei der Zusammenstellung der vorhergeenden Resultate:

Asparaginsäure	$C_4 NH_7 O_4$
Neutrales asparaginsaures Kali	$C_4 NH_6 KO_4$

Neutrales asparaginsaures Bleioxyd $C_4NH_6PbO_4 + 2H_2O$
Basisch asparaginsaures Bleioxyd $2C_4NH_6PbO_4 + Pb_2O$
Neutrales asparaginsaures Silberoxyd $C_4NH_6AgO_4$
Basisch asparaginsaures Silberoxyd $2C_4NH_6AgO_4 + Ag_2O$

Literatur.

Natur und Geist. Von Dr. Johannes Richers. Leipzig 1850. Dörffling und Franke.

1r Theil: Die Grundprincipe der Materien, a. u. d. Titel: Der Magnetismus, der Galvanismus und die Electricität.

2r Theil: Die allgemeinen physikalischen und chemischen Gesetze, a. u. d. Titel: Das Grundwesen der Chemie und der elementar-physikalischen Phänomene.

3r Theil: Das cölestische Princip der Materien, a. u. d. Titel: Die Wärmelehre, die Optik und die Farbenlehre.

Das Schönfärben schafwollener Garne und aller daraus gewebten Stoffe. Ein practisches Handbuch etc. Von Hermann Schrader, Kunst- und Schönfärber zu Hamburg. (Mit Wollproben vom Verfasser nach den im Buche angegebenen Recepten gefärbt.) Leipzig, C. F. Amelang's Verlag 1852.

Anschauliche Darstellnng der neuesten französischen Methoden nnd gründliche Belehrung über die Fortschritte nnd Erfindungen in Seiden- und Baumwollenfärberei etc. Von Hermann Schrader etc. (Mit Seidenproben.) Leipzig, C. F. Amelang's Verlag 1852.

Vierordt, Prof. Dr. Karl. Mittheilung zweier neuen Methoden der quantitativen mikroskopischen und chemischen Analyse der Blutkörperchen und Blutflüssigkeit. (A. d. Archive für physiolog. Heilkunde XI, 1. besonders abgedruckt.) Stuttgart 1852. Ebner und Seubert. 52 S. 8.

Handbuch der Chemie von Leopold Gmelin. Vierte Aufl. 34. Lfg. Bd. V. Bogen 37—44. Heidelberg bei K. Winter. 1851.

XV.

Ueber die Farbstoffe des Gelbholzes (Morus tinctoria.)

Von

Dr. ***Rudolf Wagner,***

Professor an der k. Kreislandwirthschafts- und Gewerbschule in Nürnberg.

(Dritte Abtheilung.)

Ueber die Identität der Oxyphensäure **(Phensäure, Brenzmoringerbsäure)** ***mit dem Brenzcatechin.***

In der zweiten Abhandlung: *„Ueber die Farbstoffe des Gelbholzes“* *) habe ich erwähnt, dass die von mir bei der trocknen Destillation der Moringerbsäure, des Morins und der Rufimorinsäure erhaltene Pyrosäure, welche anfänglich mit dem Namen *Phensäure* bezeichnet worden ist, von nun an aber auf Erdmann's Vorschlag *Oxyphensäure* (d. h. Phenylsäure + 2O $= C_{12}H_6O_4$) **) genannt werden wird, dieselbe Zusammensetzung und viele der Eigenschaften des von Zwenger entdeckten *Brenzcatechins* ***) habe. Es blieb mir nur noch übrig, das Brenzcatechin selbst darzustellen und dasselbe einer vergleichenden Untersuchung in Bezug auf die Oxyphensäure zu unterwerfen, durch wiederholte Analysen ferner die Zusammensetzung der Oxyphensäure festzustellen.

Die folgende Abhandlung enthält die bei dieser Untersuchung gewonnenen Resultate.

Zur Darstellung des Brenzcatechins unterwarf ich gröblich gepulvertes Catechu der trocknen Destillation. Die in nicht

---

*) Dies. Journ. LII, 454.

**) Vergleiche auch Gerhardt: *Compt. rend. des travaux de Chim.* 1851, p. 109.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. XXXVII, 327.

unbedeutender Menge übergehende Flüssigkeit war bräunlich gefärbt, reagirte stark sauer und roch nach einem Gemisch von Holzessig und Aceton. Sie wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Nach mehreren Tagen hatte sich dieselbe in eine schwarze krystallinische Masse verwandelt, die durch Auspressen zwischen Fliesspapier von anhängendem Theer befreit und durch wiederholtes Sublimiren gereinigt wurde.

Das so erhaltene Brenzcatechin erschien nach dem Sublimiren in breiten, stark glänzenden weissen Blättchen, die bitterlich brennend schmeckten und deren Geruch etwas an phenylige Säure erinnerte. Die Lösungen in Wasser und Alkohol reagirten schwach sauer. Ein mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure getränkter Span aus weichem Holze wurde durch die wässrige concentrirte Lösung des Brenzcatechins, eben so wie durch die der Oxyphensäure violett gefärbt. Bei + 80° getrocknete Krystalle schmelzen bei 110—115° (nach Zwenger bei 126°). Die Krystalle verdampfen aber schon bei 50—60°, wie ich mich durch die fortwährende Gewichtsabnahme überzeugte, welche in einem Luftbade befindliche Krystalle erlitten. Das geschmolzene Brenzcatechin gelangte zwischen 240—250° in lebhaftes Sieden. Aus der concentrirten wässrigen Lösung scheidet sich das Brenzcatechin in kleinen rectangulären Säulen aus. Die geringe Menge des mir zu Gebote stehenden Materials gestattete mir nicht, grössere Krystalle zu ziehen und deren Winkel mit denen der Oxyphensäurekrystalle vergleichen zn können. Die wässrige Lösung des Brenzcatechins verhält sich gegen Goldchlorid, salpetersaures Silberoxyd und Platinchlorid, Eisenchlorid, Ammoniak, Kali und Barytwasser durchaus so, wie die wässrige Lösung der Oxyphensäure (vergl. d. Journ. LII, 450.)

Zur Darstellung des *Brenzcatechin-Bleioxyds* fällte ich eine alkoholische Lösung von Brenzcatechin mit einer alkoholischen Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd. Der entstehende voluminöse weisse Niederschlag wurde mit siedendem Alkohol ausgewaschen und darauf unter dem Recipienten einer Luftpumpe getrocknet. Nach dem Trocknen erschien das Brenzcatechin-Bleioxyd als weisses Pulver mit einem Stich ins Grünliche.

von den Formeln des Saligenins und des Orcins ($C_{14}H_8O_4$) nur durch — C_2H_2 unterscheidet. Versuche, in der Absicht angestellt, um zu ermitteln, welcher von den beiden genannten Körpern mit der Oxyphensäure in der That homolog sei, haben zu keinem Resultate geführt. Wohl aber scheint es, als ob ein dritter Körper, der mit dem Saligenin und Orcin isomer ist, mit der Oxyphensäure homolog sei; es ist diess der *Guajacylwasserstoff* oder die *Pyroguajacsäure* $C_{14}H_8O_4$ *) von Sobrero, Pelletier und Deville, welcher Körper in Bezug auf seine Zersetzungsproducte viele Eigenschaften mit der Oxyphensäure gemein zu haben scheint **).

---

*) *Compt. rend. XVII*, 1143.)

**) Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir nochmals auf die von mir schon früher erörterte Frage zurückzukommen, ob das *Anisol* in der That mit der *phenyligen Säure* homolog sei (vergl. dies. Journ. LII, 458). Da nothwendigerweise bei homologen Körpern alle Zersetzungsproducte auch homolog sein müssen, so könnte man den von mir angeführten Gründen für die Homologie des Anisols mit der phenyligen Säure die Entgegnung machen, dass das *Trinitroanisol* mit Schwefelwasserstoff die Base *Binitroanisidin* erzeugt, während die *Pikrinsäure* (die trinitrophenylige Säure) mit Schwefelwasserstoff keine entsprechende Base bildet. Hierauf lässt sich erwidern, dass der dem Trinitroanisol entsprechende Körper der Phenylreihe nicht bekannt ist. Die Pikrinsäure entspricht nicht dem Trinitroanisol, sondern der mit dem letzteren isomeren *Chrysanissäure* (dies. Journ. XLIX, 274), aus der nach Zinins Methode auch keine Base dargestellt worden ist. Um die Frage über die Homologie definitiv zu beantworten, muss die sauerstofffreie Base, welche dem Anilin entspricht, aus dem Anisol dargestellt werden. Phenylige Säure giebt bekanntlich mit Ammoniak *Anilin* $C_{12}H_7N$, ist nun Anisol homolog mit der phenyligen Säure, also Methyl-phenylige Säure $C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$, so wird es beim Zusammenbringen mit Ammoniak *Methylanilin* $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}N$ also eine Imidbase (vielleicht das *Lutidin* von Anderson), und nicht *Toluidin* $C_{14}H_9N$ $= \left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ (eine Amidbase?) gaben. Durch die Entdeckung der *mononitrophenyligen Säure* durch A. W. Hofmann ist man vielleicht in den Stand gesetzt, aus der Phenylreihe die dem *Anisidin* entsprechende Base $C_{12}H_7NO_2$, die sich von dem Anilin nur durch + 2O unterscheidet, und von Cahours (dies. Journ. XLIX, 274) unter dem Namen *Phenelidin* angeführt worden ist, darzustellen.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	65,45	65,61
Wasserstoff	5,625	5,68

Zusammenstellung der Resultate aller Analysen:

	Brenzcatechin.	Brenzmoringerbsäure. I.	II.	III.
Kohlenstoff	65,32	65,51	65,45	65,61
Wasserstoff	5,64	5,86	5,62	5,68
Sauerstoff	—	—	—	—

Die Formel

$$C_{12}H_6O_4$$

verlangt:

12 Aequiv.	Kohlenstoff	72	65,45
6 „	Wasserstoff	6	5,46
4 „	Sauerstoff	32	29,09
		110	100,00

Aus den vorstehenden Analysen folgt, dass das Brenzcatechin identisch ist mit der Brenzmoringerbsäure oder *Oxyphensäure.*

Die Oxyphensäure ist eine zweibasiche Säure. Die Formel ihrer Salze scheint zu sein:

$$C_{12} \left.\begin{matrix} H_4 \\ R_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Ich muss noch erwähnen, dass, als ich Ammoniakgummi der trocknen Destillation unterwarf, das von dem ätherischen Oele getrennte Destillat, nach einigen Tagen krystallinische Körner absetzte, deren Lösung sich wie die von Oxyphensäure verhielt. Bei der trocknen Destillation von Peucedanin $C_{12}H_6O_3$ geht eine ölartige Flüssigkeit über; als ich dieselbe mit Wasser behandelte, erhielt ich eine Flüssigkeit, in welcher Eisenchlorid eine bräunliche, nicht aber eine grüne Färbung hervorbrachte. Möglich, dass bei der Behandlung grösserer Mengen von Peucedanin Oxyphensäure erhalten werden wird. Warum ich gerade Ammoniakgummi und Peucedanin auswählte, um die trocknen Destillationsproducte auf Oxyphensäure zu prüfen wird aus dem Nachfolgenden deutlich werden. Beide Stoffe geben bekanntlich beim Behandeln mit Salpetersäure Oxypikrinsäure (Böttger, Will und Bothe.)

In einer früheren Notiz habe ich angegeben, dass die Oxyphensäure $C_{12}H_6O_4$ sich in Bezug auf ihre Zusammensetzung

von den Formeln des Saligenins und des Orcins ($C_{14}H_8O_4$) nur durch — C_2H_2 unterscheidet. Versuche, in der Absicht angestellt, um zu ermitteln, welcher von den beiden genannten Körpern mit der Oxyphensäure in der That homolog sei, haben zu keinem Resultate geführt. Wohl aber scheint es, als ob ein dritter Körper, der mit dem Saligenin und Orcin isomer ist, mit der Oxyphensäure homolog sei; es ist diess der *Guajacylwasserstoff* oder die *Pyroguajacsäure* $C_{14}H_8O_4$ *) von Sobrero, Pelletier und Deville, welcher Körper in Bezug auf seine Zersetzungsproducte viele Eigenschaften mit der Oxyphensäure gemein zu haben scheint **).

---

*) *Compt. rend. XVII*, 1143.)

**) Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir nochmals auf die von mir schon früher erörterte Frage zurückzukommen, ob das *Anisol* in der That mit der *phenyligen Säure* homolog sei (vergl. dies. Journ. LII, 458). Da nothwendigerweise bei homologen Körpern alle Zersetzungsproducte auch homolog sein müssen, so könnte man den von mir angeführten Gründen für die Homologie des Anisols mit der phenyligen Säure die Entgegnung machen, dass das *Trinitroanisol* mit Schwefelwasserstoff die Base *Binitroanisidin* erzeugt, während die *Pikrinsäure* (die trinitrophenylige Säure) mit Schwefelwasserstoff keine entsprechende Base bildet. Hierauf lässt sich erwidern, dass der dem Trinitroanisol entsprechende Körper der Phenylreihe nicht bekannt ist. Die Pikrinsäure entspricht nicht dem Trinitroanisol, sondern der mit dem letzteren isomeren *Chrysanissäure* (dies. Journ. XLIX, 274), aus der nach Zinins Methode auch keine Base dargestellt worden ist. Um die Frage über die Homologie definitiv zu beantworten, muss die sauerstofffreie Base, welche dem Anilin entspricht, aus dem Anisol dargestellt werden. Phenylige Säure giebt bekanntlich mit Ammoniak *Anilin* $C_{12}H_7N$, ist nun Anisol homolog mit der phenyligen Säure, also Methyl-phenylige Säure $C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$, so wird es beim Zusammenbringen mit Ammoniak *Methylanilin* $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}N$ also eine Imidbase (vielleicht das *Lutidin* von Anderson), und nicht *Toluidin* $C_{14}H_9N = \left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ (eine Amidbase?) gaben. Durch die Entdeckung der *mononitrophenyligen Säure* durch A. W. Hofmann ist man vielleicht in den Stand gesetzt, aus der Phenylreihe die dem *Anisidin* entsprechende Base $C_{12}H_7NO_2$, die sich von dem Anilin nur durch + 2O unterscheidet, und von Cahours (dies. Journ. XLIX, 274) unter dem Namen *Phenelidin* angeführt worden ist, darzustellen.

Wenn man ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure auf Oxyphensäure einwirken lässt, so findet eine ausserordentlich heftige Einwirkung statt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelroth und es setzen sich nach einiger Zeit gelbe Flocken ab, die eigenthümlich riechen, aus den alkoholischen Lösungen in Blättchen krystallisiren und unverändert sublimirt werden können. Ich hatte nur Spuren dieses Körpers, so dass an eine gründliche Untersuchung nicht zu denken war. Es liess sich aber nicht verkennen, dass diese Substanz *Chloranil* $C_{12}Cl_4O_4$ war:

$$\underbrace{C_{12}H_6O_4}_{\text{Oxyphensäure}} + 6Cl = \underbrace{C_{12}Cl_4O_4}_{\text{Chloranil.}} + 2ClH$$

Wenn nicht das Chloranil häufig als Endproduct der Einwirkung des Chlors auf organische Substanzen aufträte, so würde man in der Bildung des Chloranils aus der Oxyphensäure einen Zusammenhang der letzteren Säure mit dem mit derselben isomeren Hydrochinon oder überhaupt den Chinonkörpern vermuthen können, da Prof. Städeler aus dem Chinon durch die Einwirkung des Chlors die Körper *Mono-, Bi-, Tri-* und *Quadrichlorchinon* erhielt. Letzterer Körper ist aber *Chloranil**).

Die Einwirkung des Chlors auf Oxyphensäure ist so heftig, dass sie nicht regulirt werden kann und stets das Endproduct der Einwirkung erhalten wird. Gelingt es, die Einwirkung so zu leiten, dass ein Austausch des Wasserstoffs gegen Chlor aequivalentweise stattfindet, so muss man eine Säure erhalten, welche die Formel

$$C_{12}H_5ClO_4 = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl\end{matrix}\right\}O_4$$

hat. Diese Säure ist aber von St. Evre schon auf andere Weise, nämlich durch die Einwirkung von Chlor auf benzoesaures Kali erhalten und mit dem Namen *einfach gechlorte Niceinsäure* bezeichnet worden**). Sie würde also nun zu nennen sein: *Monochloroxyphensäure.* St. Evre erhielt ferner eine Säure, die aus der Oxyphensäure dadurch abgeleitet wird, dass in derselben ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent

---

*) Nachr. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1849. 16. April. p. 44—52.

**) Vergl. dies. Journ. XLVI, 452.

Chlor, ein anderes Wasserstoffaequivalent durch ein Aequivalent Untersalpetersäure ersetzt worden ist, also:

$$C_{12}\begin{cases}H_4\\Cl\\NO_4\end{cases}O_4,$$

St. Evre nannte diese Säure *Nitrochlorniceinsäure*, ich nenne sie *Nitrochloroxyphensäure*. St. Evre vermuthet sehr richtig einen Zusammenhang seiner Säure mit der Phensäure (Phenol, phenylige Säure) $C_{12}H_6O_2$; bei der Beschreibung der einfach gechlorten Niceïnsäure (Monochlorexyphensäure) sagt dieser Chemiker: „In Bezug auf die Zusammensetzung ist zu ersehen, dass die neue Säure sich der Phenylsäure anschliesst, zu welcher sie in sehr einfacher Beziehung steht. Denkt man sich das Chlor durch Wasserstoff ersetzt, so hätte man $C_{12}H_6O_4$. Nimmt man für die Formel des Alkohols der Phenylreihe die Formel $C_{12}H_6O_2$, so würde dieser letztere Körper zu der fraglichen Säure in derselben Beziehung stehen, wie ein Aldehyd zu der Säure, die aus demselben durch Absorption zweier Aequivalente Sauerstoff entsteht." —

Wenn man Oxyphensäure mit Salpetersäure behandelt, so erhält man ausser Oxalsäure eine Nitrosäure; letztere bildet sich auch, wenn man Oxyphensäure in ein Gemisch von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure einträgt. Ist es mir auch nicht gelungen, die Zusammensetzung und die Natur der Nitrosäure zu ermitteln, so habe ich doch gefunden, dass sie nicht Pikrinsäure war. Da sich nun durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Morin Oxypikrinsäure bildet*), Oxyphensäure aber, wie es fast scheint bei der trocknen Destillation aller derjenigen Substanzen entsteht, die bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxypikrinsäure liefern**), zwischen Oxyphensäure und Oxypi-

---

*) Dies. Journ. LI, 88.

**) Vielleicht lässt sich mit der Zeit der Satz aufstellen: „Alle Körper, welche bei der trocknen Destillation Oxyphensäure geben, liefern beim Behandeln mit Salpetersäure Oxypikrinsäure, eben so, wie alle Körper, welche beim Behandeln mit Salpetersäure Pikrinsäure (Nitrophenissäure) erzeugen, bei der trocknen Destillation phenylige Säure (Phenyloxydhydrat) geben." — Die Bildung flüchtiger Basen wie des Anilin bei der Zersetzung des Indigs würde kein Widerspruch sein, da wir Anilin sich stets bilden sehen, wenn phenylige Säure und Ammoniak in statu nascenti auf einander einwirken ($C_{12}H_6O_2 + NH_3 = C_{12}H_7N + 2HO$.)

krinsäure endlich, wie wir sogleich sehen werden, ein inniger Zusammenhang stattfindet, so lässt sich annehmen, dass die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Oxyphensäure entstehende Säure *Oxypikrinsäure* sei.

Alle diejenigen Säuren, die man früher mit dem Namen *gepaarte Salpetersäuren* bezeichnete, sind den neueren Untersuchungen zu Folge Derivate von stickstofffreien Säuren, in welchen ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten von Untersalpetersäure (NO_4) ersetzt worden sind, so ist die Pikrinsäure phenylige Säure $C_{12}H_6O_2$, in welcher eine Substitution von 3 Aeq. H durch 3 Aeq. NO_4 stattgefunden hat:

$$C_{12}H_3N_3O_{14} = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2.$$

Die Pikrinsäure ist also *trinitrophenylige Säure*, eben so wie der von Hofmann (Annal. der Chem. LXXV, 359) beim Behandeln der phenyligen Säure mit Salpetersäure dargestellte Körper $C_{12}H_5NO_9$ *mononitrophenylige Säure* und die Phenicinsalpetersäure $C_{12}H_4N_2O_{13}$ *dinitrophenylige Säure* ist. Auf gleiche Weise entstehen durch Substitution aus der Salicylsäure $C_{14}H_6O_6$ die Anilsäure (*Mononitrosalicylsäure*) $C_{14}H_5NO_{10}$, aus der Anissäure die *Mono-*, *Di-* und *Trinitroanissäure* u. s. w.

Nur von einer der sogenannten gepaarten Salpetersäuren, nämlich von der *Oxypikrinsäure* (Styphninsäure) $C_{12}H_3N_3O_{16}$ war die Constitution noch nicht bekannt, da es an der entsprechenden stickstofffreien Säure $C_{12}H_6O_4$ fehlte. Diese Säure ist aber jetzt gefunden; sie ist die von Zwenger unter dem Namen *Brenzcatechin* beschriebene und von mir unter den Zersetzungsproducten der Moringerbsäure, des Morins und der Rufimorinsäure entdeckte *Oxyphensäure*.

Eben so wie die Pikrinsäure aus der phenyligen Säure entsteht, eben so bildet sich die Oxypikrinsäure aus der Oxyphensäure:

$$\underbrace{C_{12}H_6O_4}_{\text{Oxyphensäure}} + 3NO_5 = 3HO + \underbrace{C_{12}H_3N_3O_{16}}_{\text{Oxypikrinsäure.}}$$

Die Oxypikrinsäure ist demnach Oxyphensäure, in welcher drei Aequivalente Wasserstoff durch drei Aequivalente Untersalpetersäure ersetzt worden sind:

$$C_{12}H_3N_3O_{16} = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_4.$$

Aus dem Vorstehenden folgt, dass die Oxypikrinsäure in Bezug auf ihre relative Constitution nichts Abweichendes von anderen Nitrosäuren zeigt.

Die Oxyphensäure bietet uns das seltene Beispiel eines Körpers der organischen Chemie, der erst entdeckt wurde, nachdem längst viele seiner Zersetzungsproducte bekannt und zum Theil gründlich untersucht worden waren.

Je mehr unsere Kenntnisse hinsichtlich der organischen Nitroverbindungen sich erweitern, desto mehr gewinnt es den Anschein, als ob die Salpetersäure als solche nie in eine organische Verbindung eintreten könne. Die einzigen Verbindungen, in denen noch von einigen Chemikern die Existenz der Salpetersäure angenommen wird, sind das *Xyloïdin*, das *Pyroxylin* und der *Nitromannit*. Die Formeln der beiden erstgenannten Körper lassen sich aber vollkommen mit der Annahme von Untersalpetersäure vereinigen, wenn man von der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ ausgeht. In diesem Falle ist *Xyloïdin* die Binitroverbindung.

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_8\\2NO_4\end{matrix}\right\}O_{10};$$

Pyroxylin die Trinitroverbindung:

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_7\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_{10}.$$

Was den *Nitromannit* anbelangt, so scheint die Formel

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_6 \textit{ Trinitromannit}$$

gerechtfertigter zu sein, als $C_{12}H_8O_6 + 6NO_5$. Knop glaubt, dass in dem Nitromannit die Salpetersäure als solche und nicht als Untersalpetersäure enthalten sei*) und führt als Gründe für seine Ansicht an: 1) dass der Nitromannit beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure ohne Gasentwickelung zersetzt werde, die Lösung völlig farblos bleibe, und beim Verdünnen der Säure mit Wasser kein unlöslicher Körper niederfalle; 2) dass aus dem Nitromannit durch Behandeln mit Schwefelammonium nach Zinin's Verfahren keine stickstoffhaltige Mannitverbindung erzeugt werde. In Bezug darauf erlaube ich mir zu bemerken, dass Nitropeucedanin, das doch jedenfalls Untersalpetersäure enthält, beim Uebergiessen mit grösseren Mengen von Schwe-

*) Chem.-Pharm. Centralbl. 1850, p. 50 u. d. Journ. XLIX, 229.

felsäure keine rothen Dämpfe entwickelt, dass man bis jetzt aus dem Pyroxylin und Xyloïdin eben so wenig wie aus dem Nitromannit Basen*) dargestellt hat; endlich das Zinin'sche Verfahren ja bekanntlich nur bei solchen Nitrokörpern Anwendung finden kann, die entweder wie das Nitrobenzol, Nitrotoluol, Nitroxylol, Nitrocumol u. s. w. keinen Sauerstoff, oder den letzteren wie das Nitroanisol, Nitrophenetol in einer Form enthalten, in welcher derselbe durch die Einwirkung von starken Basen nicht in Form von Kohlensäure entzogen werden kann**).

Zusammenstellung der Derivate der Oxyphensäure.

Fassen wir das zusammen, was aus meiner Untersuchung und aus der von St. Evre über die Oxyphensäure und ihre Derivate hervorgeht, so haben wir folgende Reihen von Körpern:

Oxyphensäure (Brenzcatechin, Niceïnsäure)	$C_{12}H_6O_4$	(dargestellt)
Monochloroxyphensäure (Chlorniceïnsäure)	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl\end{matrix}\right\}O_4$	(dargestellt)
Dichloroxyphensäure	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_4$	(unbekannt)
Trichloroxyphensäure	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}O_4$	(unbekannt***)
Chloranil (Quadrichlorchinon) . . .	$C_{12}Cl_4O_4$	(dargestellt)
Nitrochloroxyphensäure	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\\NO_4\end{matrix}\right\}O_4$	(dargestellt)
Mononitrooxyphensäure	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_4$	(unbekannt)

*) Porret's „*Lignia*" (dies. Journ. XLI, 208), welche ohne weitere Untersuchung, auf eine blosse Reaction auf Lakmus hin, für eine neue Pflanzenbase aus der Schiessbaumwolle erklärt wird, so wie das *Mannitrin* von Reinsch können wohl nicht hierher gerechnet werden.

**) Nach Williamson (Chem.-Pharm. Centralbl. 1851, p. 765) ist die Salpetersäure in den unorganischen Nitraten als NO_4 (den Wasserstoff = H_2 ersetzend) enthalten.

***) Diese Säure würde der Chlorindoptensäure (Chlorophenissäure) Erdmann's entsprechen.

Dinitrooxyphensäure . . . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\2NO_4\end{matrix}\right\}O_4$ (unbekannt)

Trinitrooxyphensäure (Oxypikrinsäure, Styphninsäure) . . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_4$ (dargestellt)

Nicen (Phenylen) . . . . . $C_{10}H_6 = (C_{10}H_5)H$ (dargestellt)

Chlornicen . . . . $C_{10}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$ (dargestellt)

Nitrochlornicen . . . . $C_{10}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\\NO_4\end{matrix}\right\}$ (dargestellt)

Chlornicin (mit dem gechlorten Nicotin isomer) . . . . $C_{10}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N$ (dargestellt)

Paranicen . . . . $C_{20}H_{12}$ (dargestellt)

Nitroparanicen . . . . $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\NO_4\end{matrix}\right\}$ (dargestellt)

Paranicin . . . . $C_{20}H_{13}N$ (dargestellt)

Aus der vorstehenden Abhandlung hebe ich folgende Momente hervor:

1. Die Oxyphensäure (Phensäure) ist mit dem Brenzcatechin identisch.

2. Die Oxyphensäure scheint ein häufig vorkommendes Product der trocknen Destillation verschiedener organischer Körper zu sein.

3. Die Oxyphensäure steht zu der Oxypikrinsäure in derselben Beziehung, wie die phenylige Säure zu der Nitrophenissäure (Pikrinsäure.)

4. Die Oxypikrinsäure ist Oxyphensäure, in welcher 3 Aeq. H durch 3 Aeq. NO_4 ersetzt worden sind; mithin *Trinitrooxyphensäure.*

5. Die Oxyphensäure liefert als Endproduct der Einwirkung von Chlor Chloranil (Quadrichlorchinon *).

*) Ich wiederhole, dass dieser für Chloranil gehaltene Körper wegen Mangel an Material nicht analysirt werden konnte. Einer mündlichen Mittheilung des Herrn Prof. v. Gorup in Erlangen zufolge erhielt derselbe durch die Einwirkung von Chlor auf Kreosot eine Substanz, welche mit dem Chloranil die grösste Aehnlichkeit hat, sich aber von demselben durch Wasserstoffgehalt unterscheidet.

6. Die einfach gechlorte Niceïnsäure von St. Evre ist Chloroxyphensäure und das erste Glied einer Reihe gechlorter aus der Oxyphensäure entstehender Producte, von welchen das Chloranil das letzte ausmacht.

7. Durch die Entdeckung der Oxyphensäure ist die hypothetische *Niceïnsäure* von St. Evre*) und das *acide phenylique* von Laurent**) aufgefunden worden.

Vorstehende Untersuchung ist bis auf einige Elementaranalysen im Laboratorium des Herrn Prof. Erdmann zu Leipzig ausgeführt worden. Der Gegenstand der nächsten Abhandlung: „Ueber die Farbstoffe des Gelbholzes“ wird die Untersuchung der *Rufimorinsäure* und ihrer Zersetzungsproducte sein.

XVI.

Einwirkung der Rothglühhitze auf Alkohol und Essigsäure.

Von

Marcellin Berthelot.

(*Annal. de chim. et de phys.* *Novembr.* 1851, 295.)

Die Destillation organischer Körper mit hohem Aequivalent bei Rothglühhitze erzeugt zwei Reihen von Körpern. Die einen sind nur gewissen Körpern eigenthümlich, die anderen finden wir unter den Zersetzungsproducten der meisten Körper. Die letzteren treffen wir vorzüglich reichlich im Steinkohlentheer an: Es sind Naphthalin, Benzin, Phensäure u. s. w., sie sind von Essigsäure und von verschiedenen Kohlenwasserstoffen begleitet. Diese pygrogenen Stoffe bilden sich allgemein bei sehr complexen Verbindungen.

---

*) Dies. Journ. XLVI, 453.

**) *Compt. rend. des trav. de Chim.* 1849, p. 377 u. Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1849, p. 457.

Ich hielt es für wichtig, sie in den Producten aufzusuchen, elche bei Rothglühhitze aus Dämpfen von einfacher Formel, id niedrigem Atomgewicht erzeugt würden. Diese Untersuchung etet ein ganz besonderes Interesse dar: Die Formeln dieser rogenen Stoffe sind complex, ihr Aequivalent ist ziemlich hoch; i scheint mir demnach von Interesse, zu untersuchen, ob die estillation wenig complexer Körper dieselben Producte erzeugt. n einfaches Gesetz der Ableitung würde in diesem Falle ihre ldung nicht erklären können.

Zu diesem Studium erwählte ich Alkohol und Essigsäure. is Naphtalin, bereits von Priestley und von Vauquelin i der Destillation des Alkohol beobachtet, wurde von Saus-ıre bestimmt bei dieser Zersetzung nachgewiesen. Thenard ischäftigte sich auch mit dem Studium des krystallinischen Pro-ıctes, welches der Alkohol lieferte. Reichenbach bezeich-ıte zuerst den unter diesen Verhältnissen gebildeten krystalli-schen Körper als identisch mit dem Naphtalin. Regnault ıt das Naphtalin bei der Zersetzung der holländischen Flüssig-ıit durch Kalk gefunden.

I. Zersetzung des Alkohols.

Ich liess ohgefähr 150 Grm. Alkohol von 40° durch eine ›rcellanröhre gehen, welche mit Bimsstein gefüllt und in einer inge von 4—5 Decimeter bis zum Rothglühen erhitzt war. ie Producte wurden in eine Reihe abgekühlter Flaschen geleitet. is eine Gefäss enthielt rauchende Salpetersäure; es war so ırgerichtet, dass die salpetrigen Dämpfe den Kork nicht berüh-n konnten. In den übrigen war Wasser und verschiedene ›agentien.

Nach vollendeter Operation fand ich folgende Körper zeugt:

1. Naphtalin. — In der zweiten abgekühlten Flasche fan-ın sich dünne, farblose Blättchen condensirt, die bei gewöhn-her Temperatur in einer verschlossenen Röhre flüchtig waren. e besitzen im höchsten Grade den Geruch des Naphtalins und hmelzen zwischen 75 und 80 Grad. Diese Charactere lassen, aube ich keinen Zweifel über die Erzeugung des Naphta-ıs übrig.

2. Benzin. — Die Salpetersäure war grün geworden, und wurde durch Wasser gefällt. Sie besitzt, wie die 5 oder 6 folgenden Waschflaschen einen starken Geruch nach bittern Mandeln. Diess ist bekanntlich der Geruch des Nitrobenzin's.

Ich benutzte diesen Körper zur Darstellung des Anilins. Zu diesem Zweck verdünnte ich die obige Säure mit ihrem 3 bis 4fachen Volumen Wasser, sammelte den erhaltenen Niederschlag auf einem Filter, löste ihn wiederum in etwas Aether und verdampfte die Lösung im Wasserbad. Ich erhielt so ein Gemisch einer festen krystallinischen Substanz und einer röthlichen Flüssigkeit, welche einen deutlichen Geruch nach bittern Mandeln besass. Das Ganze wurde wiederum in ein Wenig Alkohol gelöst und mit einem Stück Zink und einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure nach der Methode von Hofmann in Berührung gebracht. Der entwickelte Wasserstoff reducirte die Nitroproducte und verwandelte sie in entsprechende Basen. Nach beendigter Gasentwickelung, war die Flüssigkeit sehr dunkel geworden. Ich verdünnte sie mit Wasser, und fügte so viel Ammoniak hinzu bis gefälltes Zinkoxyd zum Vorschein kam. Die filtrirte Flüssigkeit war fast farblos und besass den Geruch des Anilins; etwas angesäuert gab sie mit Chlorkalk die für das Anilin charakteristische violette Färbung.

Diese Thatsachen, nämlich der Geruch, die Eigenschaften des Nitrobenzins, und die Erzeugung des Anilins, stellen die Gegenwart des Benzins in den Zersetzungsproducten des Alkohols ausser Zweifel.

Der feste Körper, welcher das Nitrobenzin begleitet, scheint Nitro-Naphtalin zu sein. Um dieses zu beweisen, genügt es, daraus Naphtalidam zu erzeugen. Zu diesem Zweck nimmt man einen Theil der alkoholischen Lösungen der Nitroproducte und behandelt ihn kochend mit Schwefelwasserstoffammoniak, bis sich Schwefel ausscheidet. Die filtrirte und mit einer Säure gesättigte Flüssigkeit besitzt den stinkenden Geruch des Naphtalidams. Der andere Theil der Flüssigkeit, der mit Wasserstoffgas in statu nascenti in Berührung war, bietet nach dieser Behandlung den eigenthümlichen Dichroismus dar, welcher den verdünnten Lösungen dieses Alkaloids eigenthümlich ist. Die dunkle Färbung, welche die Flüssigkeit annimmt, scheint von diesem Körper herzurühren, der so schnell an der Luft veränderlich ist. Ohne

Zweifel erzeugt die Fällung des grösseren Theils desselben bei Zusatz von Wasser, dann von Ammoniak die Färbung.

Man findet einen neuen Beweis der Existenz des Naphtalins in diesen verschiedenen Anzeichen (Geruch, Dichroismus, die den Lösungen des Naphtalidams eigenthümliche Färbung; Gegenwart einer festen Substanz in den Nitroproducten.)

3. Phensäure. — Das in den ersten Flaschen ausgeschiedene Naphtalin ist mit einem bräunlichen Oele verunreinigt und von einer ansehnlichen Menge einer wässrigen Flüssigkeit begleitet. Diese Flüssigkeit wird abgegossen und das Naphtalin nebst dem Oel in Aether aufgelöst. Durch freiwilliges Verdampfen der Lösung in einer Schale, verschwand das Naphtalin vollständig. Das zurückgebliebene Oel wurde wieder in Aether gelöst und im Wasserbade nach Zusatz eines kleinen Stücks Soda verdampft. Dieser Zusatz soll die Phensäure binden. Ich behandelte den Rückstand mit rauchender Salpetersäure, um die Phensäure in Pikrinsäure zu verwandeln. Nach dem Verdampfen zur Trockne fügte ich etwas Wasser zu, liess kochen und filtrirte. Die so erhaltene noch saure Flüssigkeit, besitzt einen bittern Geschmack und giebt mit salpetersaurem Kali einen gelben, krystallinischen in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der sich durch Zusatz von Alkohol vermehrt; dieses ist pikrinsaures Kali.

Die wässrige, aus den Flaschen abgegossene Flüssigkeit, greift die Haut an und trocknet sie aus; sie gab auf einem mit Salzsäure befeuchteten, dann getrockneten Fichtenspan eine etwas zweifelhafte, bläuliche Färbung. Diese Flüssigkeit liefert ebenfalls mit Salpetersäure Pikrinsäure. Ich erhielt also drei Reactionen, welche der Phensäure eigen sind.

Zufolge dieser Versuche kommt in den Destillationsproducten des Alkohols ein Oel vor, was die nämliche Flüchtigkeit wie das Naphtalin besitzt, und von diesem beständig begleitet ist. Es löst sich in Aether und Wasser, greift die Haut an, wird vom Natron gebunden und giebt mit Salpetersäure Pikrinsäure. Diese drei Charactere scheinen mir die Gegenwart der Phensäure zu beweisen.

4. Essigsäure (?) und Aldehyd. — Das Wasser der ersten Flasche ist stark sauer, ohne Zweifel durch Essigsäure. Mit einem Ueberschuss von Alkali gesättigt, erzeugt sich an der Luft

ein Harz von Karamelgeruch; die ersten Destillationsproducte der alkalischen Flüssigkeit liefern nach dem Behandeln mit kochender Salpetersäure, Essigsäure; es sind diess zwei Charaktere des Aldehyds. Es lässt sich auch am vordern Theil der Porcellanröhre ein starker Geruch nach Aldehyd wahrnehmen, welches eines der ersten Producte der Zersetzung zu sein scheint.

5. Verschiedene Körper. — Andre weniger bekannte Substanzen entstehen bei dieser Destillation.

a) Die letzten Bimssteinstücken sind ganz mit Kohle bedeckt und der auf die Porcellanröhre folgende Vorstoss enthält eine gelbliche Substanz; diese ist in Aether löslich und färbt denselben gelb mit blauem Reflex. Diese Eigenschaften finden sich in den letzten flüchtigen Producten des Steinkohlentheeres.

b) Bei der Behandlung des dem Naphtalin anhängenden Oeles (Phensäure) mit Salpetersäure, bildet sich ein braunrothes Product, welches in Wasser unlöslich ist und einen moschusartigen Geruch besitzt. Stoffe, welche diesen Geruch besitzen (künstlicher Moschus), werden durch Einwirkung der Salpetersäure auf Bernsteinöl und verschiedene andre empyreumatische Oele erhalten.

c) In einer Kaliauflösung, welche sich in einer Condensationsflasche vor der Salpetersäure befand, hatte sich eine bemerkenswerthe Menge (mehr als 1 Grm.) einer gelbröthlichen Substanz von stinkendem, knoblauchartigen Geruche abgesetzt. Ich habe diesen Geruch in den Oelen des Holzgeistes wieder gefunden. Dieser Körper scheint ein Gemisch zweier Producte zu sein, von denen das eine flüchtig ist. Mit Salpetersäure giebt er ein fixes, geruchloses, krystallinisches Nitroproduct, welches bei 60° eine unvollkommene Schmelzung erleidet; diese letztere Thatsache deutet noch auf ein Gemenge.

6. Gas. — Die bei der Destillation erzeugten Gase haben einen starken, widrigen Geruch; sie enthalten suspendirt einen festen zuerst weissen, beim Ende der Destillation gelben Stoff. Die Gase sind während der Dauer des Versuches fast beständig von derselben Mischung. Sie enthalten ohngefähr ein Drittel ölbildendes Gas, eine kleine Menge Wasserstoff und Kohlenoxyd, und wahrscheinlich Sumpfgas. Um die Gegenwart der beiden ersten Gase nachzuweisen, genügt es, die Mischung über Salz-

wasser mit Chlor dem zerstreuten Tageslichte dann dem Sonnenlichte auszusetzen. Das Kohlenoxyd ist das einzige brennbare Gas, welches unter diesen Bedingungen zu widerstehen scheint. — Ich konnte in der That die Löslichkeit des Zurückgebliebenen in dem ammoniakalischen Kupferchlorür nachweisen, und fand nicht, dass sich während der Einwirkung des Chlors Kohlensäure gebildet hätte. Bei dieser Einwirkung erzeugt sich eine grosse Menge Kohlenstoffsesquichlorür, was das ölbildende Gas charakterisirt.

Diese Substanzen sind es, welche ich bei der Zersetzung beobachten konnte. Die relativen Mengen derselben vermochte ich nicht zu bestimmen. Trotz eines Systems von vierzehn Waschflaschen, von denen mehrere abgekühlt sind und verschiedene Reagentien enthalten, bleibt das Gas rauchend. Es setzt sich in den Flaschen erst nach einigen Minuten der feste Körper ab, welcher im Gas suspendirt enthalten ist.

II. *Zersetzung der Essigsäure.*

330 Grm. krystallisirtes essigsaures Bleioxyd wurde in einer Retorte mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure übergossen und aus dem Sandbad abdestillirt bis die Masse schwarz zu werden anfing. Bei dieser Operation geht der grösste Theil der Essigsäure unverändert durch die Porcellanröhre. Diess wurde schon von Trommsdorff nachgewiesen.

1. Das *Naphtalin* condensirt sich nur in der am Ende des Apparates befindlichen, abgekühlten U förmigen Röhre. Sein Ansehen und sein Geruch lassen es nicht vorkennen.

2. Es ist verunreinigt mit einem bräunlichen Oel, welches wie das analoge Alkoholproduct behandelt, Spuren pikrinsauren Kali's liefert (gelben bittern Niederschlag, durch salpetersaures Kali in einer schwach sauren Flüssigkeit erzeugt). Diese Charaktere deuten auf die *Phensäure*. Man findet sie auch in geringer Menge in der in den beiden ersten Flaschen condensirten Flüssigkeit.

3. *Benzin*. — Die in dem Condensationsgefässe befindliche Salpetersäure wird durch Wasser gefällt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, er hat einen deutlichen Geruch nach bittern Mandeln. Die für das Anilin charakteristische

Färbung zeigte sich, wenn auch wenig deutlich. Es war demnach Benzin.

Das Nitrobenzin scheint noch von Nitro-Naphtalin begleitet zu sein; denn die alkoholische Auflösung der Nitroproducte, mit Zink behandelt, war, wie beim Alkohol, stark gefärbt und besass nach der Entfärbung durch Wasser und Ammoniak den Dichroismus der verdünnten, Naphtalidam enthaltenden Flüssigkeiten.

4. *Aceton.* — Die Flüssigkeit der beiden ersten Flaschen, welche hauptsächlich aus Essigsäure bestand, wurde aus dem Wasserbade destillirt. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und von Neuem im Wasserbade destillirt. Ich erhielt einige Grammen einer Flüssigkeit, welche Aceton zu sein schien. Die Bildung dieses Körpers unter diesen Bedingungen wurde bereits von Pelouze und Liebig nachgewiesen. Diese Flüssigkeit enthält keine Spur Benzin, aber durch Behandlung mit Salpetersäure entwickelt sich daraus ein moschusartiger Geruch.

5. *Verschiedene Stoffe.*

a) Der Vorstoss und das Ende der Porcellanröhre enthielt einen festen gelbweissen Körper, dessen ätherische Auflösung keinen Dichroismus zeigte.

b) Obiges moschusartige Product.

6. Die Gase haben denselben widrigen Geruch wie die des Alkohols; dieser Geruch ist hier aber deutlicher brenzlich; sie enthalten Kohlensäure. Die Schwierigkeit, mit welcher sich die in einem Gasstrom verflüchtigten Stoffe condensiren lassen, zeigt sich hier in merkwürdiger Weise. Die Essigsäure findet sich bis in der letzten U förmigen mit dem Naphtalin condensirten Flüssigkeit wieder. Sie ist durch vier abgekühlte und sieben Waschflaschen, von denen eine Kali enthält, hindurchgegangen; diese war bis ans Ende der Operation alkalisch geblieben.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass Substanzen mit niedrigem Aequivalent bei der Destillation durch glühende Röhren dieselben Wasserstoffcarburete, dieselben so beständigen, durch die Hitze so wenig veränderlichen Körper erzeugen, welche wir bei der Destillation complexer Körper, wie der Steinkohle, der fetten Oele, erhalten. Diese Substanzen scheinen demnach

die constanten, wesentlichen Producte eines stickstofffreien organischen Körpers bei jeder Destillation in der Rothglühhitze zu sein. Die Bildung dieser Producte kann nur in Folge einer eigenthümlichen Verwandtschaft, einer besondern molekulären Complication vor sich gehen. Ihre Formel scheint sich nicht so einfach aus der Formel des zusammengesetzten Körpers ableiten zu lassen. Die Bildung dieser Körper beweist übrigens nicht die gleiche Wirkung der Destillation in allen Fällen. So geben die Zersetzung des Alkohols und die der Essigsäure ein ganz verschiedenes Resultat. Jene Verbindungen sind wohl wesentliche, aber nicht vorherrschende Producte.

Der mit der Essigsäure angestellte Versuch führt noch zu einem ganz eigenthümlichen Schlusse: dass die Synthesis jener nämlichen Substanzen, das heisst, die theoretische Wiedererzeugung des Naphtalins, Benzins und wahrscheinlich der Phensäure, indem man von den einfachen Körpern, aus denen sie bestehen, ausgeht, als eine ausgemachte Thatsache ansehen muss. Denn man erhält sie wirklich aus der Essigsäure. Man kann aber auch jetzt die Essigsäure nach mehreren Verfahren darstellen. Ich erwähne hier nur das eine, nach welchen Kolbe den Schwefelkohlenstoff in Chlorkohlenstoff, und diesen in Chloressigsäure verwandelt; letztern hat Melsens durch Behandlung mit Kaliumamalgam in Essigsäure umgewandelt.

XVII.

Ueber die Harze des *Arbol-a-brea* und des *Elemi.*

Von

Sam. Baup.

(*Journ. d. pharm. et de chim. XX.* 321.)

Das mit dem Namen Arbol-a-brea bezeichnete Harz kommt von den Philippinen und ist seit 1820 in Europa eingeführt worden.

Dieses Harz, welches in Manilla zum Kalfatern der Schiffe verwendet wird, ist von Maujean und Bonastre einigen Untersuchungen unterworfen worden. Der erstere fand es aus zwei Harzen zusammengesetzt, von denen das eine in der Kälte und das andere nur in der Wärme in Alkohol löslich ist. Bonastre fand darin:

Ein lösliches Harz	61,3
Krystallisirtes Unterharz	25,0
Säure	0,5
Flüchtiges Oel mit Citronengeruch	6,3
Bittrer Extractivstoff	0,5
Holzige und erdige Verunreinigungen	6,4
	100,0

Das Folgende enthält einige Untersuchungen über dieses Harz, die ich aber aus Mangel an Material unvollendet lassen musste.

Die Abstammung des Harzes ist noch unbekannt. Es scheint von *Canarium album L. Dioec. Pent. Linn.*, Familie der *Therebinthaceen* zu kommen.

Das Harz, mit dem ich meine Versuche anstellte, hatte mit dem Elemi einige Aehnlichkeit, es war nicht homogen, sondern bestand aus mehr oder weniger reinen, durchscheinenden, grauen oder gelblichen Schichten, welche das Ansehen und den Bruch des Kiesels hatten; sie wurden unter den Fingern etwas weich und hafteten denselben an. Andre Theile waren schwärzlich und wie angeraucht, was von der zu Manilla üblichen Behandlung herrührt, wo, um das Ausfliessen dieses Harzes zu begünstigen, um die mit Einschnitten versehenen Bäume Feuer angezündet wird. Der Geruch dieses Harzes ähnelte dem des Fenchels, der Citronen und des Terpentins.

Extraction der in dem Harze enthaltenen Hauptbestandtheile.

1. Das Harz, mit Wasser der Destillation unterworfen, schmilzt anfangs, nimmt aber in dem Maasse, als das ätherische Oel abdestillirt, eine mehr teigige Beschaffenheit an, so dass es unmöglich ist, die ganze Menge des Oels daraus zu erhalten.

Von 40 Grm. Harz erhielt ich 3 Grm. eines farblosen Oels, welches leichter als Wasser und von ziemlich angenehmem Geruch ist; das Harz wird jedoch mehr als diese $7\frac{1}{2}$ Procent enthalten.

2. Bei der Behandlung des Harzes in der Kälte mit Alko-

hol von 85 Procent bleibt ein voluminöser Rückstand, der je nach der Reinheit des Harzes weiss oder grau ist.

Um das sogenannte Unterharz des in kaltem Alkohol unlöslichen Rückstandes auszuziehen, ist es vortheilhaft, sich eines sehr starken, 90—95 Procent enthaltenden Alkohols zu bedienen; man kocht und filtrirt die Auflösung so heiss als möglich. Nach dem Erkalten hat sich der grösste Theil abgesetzt; er wird auf ein feines Tuch gebracht und ausgepresst. Wenn der lösliche Theil des Rückstandes aufgelöst ist, so bleiben nur noch holzige und erdige Theile zurück.

3. Um dieses Unterharz ganz rein zu erhalten, muss es wiederholt mit Alkohol von 85 Procent gewaschen und zwischen Papier ausgepresst werden. Zuletzt wird es in kochendem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten krystallisirt es in sehr feinen weissen Fäden, welche auf dem Filter mit kaltem Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Es kann dann als rein betrachtet werden.

Da ich mich versichert habe, dass dieses Unterharz mit dem des Elemi völlig übereinstimmt, so bezeichne ich beide, sowohl das der Amyris elemifera, als das des Canarium album oder arbol-a-brea mit dem Namen Amyrin.

4. Die alkoholischen Lösungen von 2, die in kaltem Alkohol lösliches Harz, aetherisches Oel und andere Stoffe enthalten, wurden bei gelinder Wärme der Destillation unterworfen. Das alkoholische Destillat trübte sich beim Zusatz von Wasser und enthielt den flüchtigsten und am angenehmsten riechenden Theil des aetherischen Oels. Diese Flüssigkeit, welche einen Geruch nach Orangenschalen und Macis besitzt, kann vielleicht von Parfumeurs und Liqueurfabrikanten verwendet werden. Bei fortgesetzter Destillation wird die alkoholärmer werdende Flüssigkeit trübe und verliert ihren angenehmen Geruch.

5. Der Rückstand der Destillation wurde in einer Schale mit Wasser versetzt, und bei gelinder Wärme zur Entfernung des grössten Theils des Alkohols abgedampft; nach dem Erkalten schwamm auf der Flüssigkeit eine halbflüssige harzige Masse.

6. Dieses weiche Harz wird zwei oder drei Mal mit heissem, 50 Procent haltigen Weingeist behandelt, und die nach

dem Erkalten decantirte Flüssigkeit der in 5 erhaltenen zugefügt; aus dieser werden noch einige andre Producte dargestellt.

7. Das obige weiche Harz ist, nachdem es mehrmals mit Alkohol von 50 Procent behandelt und getrocknet worden ist, das lösliche Harz Maujeans's und Bonastre's. Es enthält unter andern noch Amyrin und einen andern krystallisirbaren Stoff.

8. Um diesen letzteren auszuziehen, wird das obige weiche Harz in Alkohol von 85 Procent gelöst. Diese Lösung wird, um den Alkohol verdampfen zu lassen, mit Papier bedeckt der Luft ausgesetzt, bis sich ein weisser krystallinischer Absatz gebildet hat. (Wenn ein Theil des Absatzes flüssig wie Terpentin wäre, so muss so viel Alkohol zugesetzt werden, um den flüssigen Theil wieder aufzulösen.) Dieser krystallinische Absatz enthält ausser etwas Amyrin, die eigenthümliche krystallinische Substanz, welche durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren rein und in kleinen, glänzenden durchsichtigen Prismen erhalten wird, die sich vom Amyrin, wie man später sehen wird, durch einige ihrer Eigenschaften sehr unterscheidet. Diese Substanz ist der schon lange Zeit von mir mit dem Namen *Brein* bezeichnete Körper; diesen Namen behalte ich für ihn bei, obgleich er fälschlicher Weise dem Unterharze beigelegt worden ist.

Das Brein findet sich nur in sehr geringer Menge im Harz des arbol-a-brea, wenigstens habe ich nur ein Procent daraus erhalten können, während das Amyrin ohngefähr den vierten Theil des Harzes ausmacht. Ich zweifle nicht, dass man durch ein anderes Extractionsverfahren mehr erhalten wird.

9. Die alkoholische Lösung des in der Kälte löslichen Harzes, aus welcher das Brein dargestellt wurde, (8) wird mit einer gewissen Menge Wasser vermischt und zur Verjagung des Alkohols und der geringen Menge ätherischen Oels erwärmt, dann bei gelinder Wärme getrocknet. Diese Substanz ist ein durchsichtiges, mehr oder weniger bernsteingelbes, zerbrechliches Harz, das ohne Geruch und ohne die geringste Anlage zur Krystallisation ist. Es ist in diesem Zustande, wenn auch nicht rein, da es wenigstens noch etwas Brein zurückhält, aber doch reiner, als das in 7 erwähnte lösliche Harz; ich werde es mit dem Namen *amorphes Harz* bezeichnen.

10. Die Flüssigkeiten, Rückstände von 5, 6 und 9 wur-

den zur Verjagung des Alkohols und des noch zurückbleibenden ätherischen Oeles erhitzt. Die durch das Verdampfen concentrirter werdende Flüssigkeit wurde weingelb und liess oelartige Tropfen erscheinen, die beim Erkalten erstarrten und das Ansehen einer harzartigen Masse oder eines weichen Wachses annahmen, welches mit einer Krystallisation weisser Fasern umgeben oder bedeckt war. Diese Masse wurde gesammelt und an der Luft getrocknet, um später gereinigt zu werden. Durch fortgesetztes Verdampfen wurde eine neue Menge erhalten. Endlich wurden alle Mutterlaugen sorgfältig gesammelt und zur Extraction einer eigenthümlichen Substanz, von welcher ich später sprechen werde, aufbewahrt.

Die harzartige Masse, welche sich während der Verdampfung und dem Wiedererkalten der obigen wässerigen Flüssigkeiten ausgeschieden hatte, wurde mit Wasser gekocht. Sie schmolz anfangs und verbreitete einen pfeffermünzartigen oder cardamomartigen Geruch, der später terpentinartig wurde. Nach dem Erkalten schied sich noch etwas weisse, fasrige Masse aus. Die Abkochungen wurden so lange fortgesetzt, als sie noch die weisse Masse lieferten.

11. Zur Reinigung dieser weissen fasrigen Masse, welche durch Abkühlen der wässrigen Flüssigkeiten erhalten wurde, wird sie wiederum aufgelöst, und die fast kochende Auflösung filtrirt. Durch wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren wurde sie vollkommen weiss, und hinterliess beim Erhitzen nicht den geringsten Rückstand.

Die Eigenschaft dieser Substanz in weissen sehr feinen Nadeln zu sublimiren, die sich in verästelte Bündel gruppiren und ein moosähnliches Ansehen geben, veranlasste mich sie mit *Bryoidin* (βρύον, Moos und εἶδος, Gestalt) zu bezeichnen.

12. Alle Mutterlaugen oder wässerigen Rückstände wurden vereinigt und bei gelinder Wärme zur Syrupconsistenz verdampft. Es bildeten sich zwei Schichten: die untere bestand vorzüglich aus anorganischen Salzen, in denen Chlorkalium vorherrschte; die obere beträchtlichere Schicht war bräunlich, hatte ein oelartiges Ansehen und einen brenzlichen Geruch. Diese letztere wurde von der andern getrennt, mit Wasser verdünnt und erhitzt, alsdann filtrirt und fast bis zur Syrupsconsistenz verdampft. Nach einiger Zeit bildeten sich darin krystallinische,

bräunliche Krusten, welche mit etwas schwachem Alkohol abgewaschen wurden. Die neuen Mutterlaugen mit etwas Wasser erhitzt und der freiwilligen Verdampfung überlassen, gaben noch etwas krystallinische Krusten.

Diese in Wasser wieder gelösten und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Absätze, gaben zuletzt durchsichtige farblose Krystalle. Ich werde weiter unten einige Eigenschaften dieser Substanz, welche ich *Breidin* nenne, mittheilen.

Ich habe nicht versucht die Natur der Säure, welche man am Ende der verschiedenen Behandlungsweisen aus dem rohen Harz erhält, zu bestimmen, da ihre Menge zu gering und es auch wahrscheinlich war, dass sie nur aus den verschiedenen, das Harz begleitenden Verunreinigungen und vielleicht auch von der Einwirkung der Luft auf die Mutterlaugen herrührt. Wie dem auch sein mag, weder eine alkoholische Auflösung der reinsten Stücken des Harzes, noch irgend ein anderer daraus dargestellter Körper hat eine saure Reaction.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, dass das Harz der Arbol-a-brea aus folgenden Stoffen besteht:

1. Aetherisches Oel.
2. Amyrin.
3. Amorphes Harz.
4. Brein.
5. Bryoidin.
6. Breidin.
7. Verschiedene salzige und extractive Stoffe, nebst salzartigen und erdigen Verunreinigungen.

Ich werde jetzt die Haupteigenschaften des Amyrins und der drei in dem Harz des Arbol-a-brea gefundenen neuen Stoffe beschreiben.

Amyrin.

Das Unterharz des Arbol-a-brea wird von Maujean und Bonastre als eine weisse Substanz beschrieben, die nicht in der Kälte, sondern nur in der Wärme in Alkohol löslich ist. Nach Bonastre ist es sehr weiss, glänzend, deutlich krystallisirt; die Form ist strahlig, kugelig, divergirend; er fügt hinzu, dass die Masse bis 96 Theile Alkohol auf 16 Theile Krystalle einschliesst, und dann gallertartig erscheint. Getrocknet fühlt

sich die Masse rauh und trocken an; er bemerkte auch, dass sie sowohl trocken als unter Wasser sehr phosphorescirend sei.

Nach der Analyse von Dumas besteht dieses Harz aus:

Kohlenstoff	85,3
Wasserstoff	11,7
Sauerstoff	3,0
	100,0

Nach der Berechnung findet man:

40 Aeq.	Kohlenstoff	240	85,41
33 „	Wasserstoff	33	11,74
1 „	Sauerstoff	8	2,85
		287	100,00

Dies sind genau die Zahlen, welche Hess bei der Analyse des Unterharzes des Elemi erhalten hat. Die Gleichheit der Zusammensetzung und der Eigenschaften dieser beiden Unterharze berechtigen, sie für ein und dieselbe Substanz zu halten, welche den Namen Amyrin beibehalten muss.

Obigen Characteren füge ich folgende hinzu: es ist sehr löslich in Aether, aus dem es in atlasglänzenden Fasern krystallisirt. Absoluter Alkohol löst es in der Wärme in reichlicher Menge; beim Erkalten scheidet sich ein grosser Theil in verwebten Fasern aus. Etwas Wasser zur Auflösung gesetzt, bringt sie zum Erstarren, indem es das Amyrin fällt, welches die Flüssigkeit eingeschlossen zurückhält. Wasser löst nichts. Terpentinöl und süsses Mandelöl lösen es in der Wärme leichter als in der Kälte.

Es schmilzt bei 174° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten durchsichtig bleibt.

Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein; beim Erhitzen wird das Amyrin teigig, gelb, bläht sich unter Entwicklung röthlicher Dämpfe auf und löst sich endlich. Beim Erkalten scheidet sich eine harzige, gelbe, saure Masse aus, welche nicht weiter untersucht worden ist.

Brein.

Langsam aus einer alkoholischen Lösung krystallisirt, bildet es rhombische, durchsichtige Prismen, mit einem Winkel von 70° und 110°, welche an jedem Ende unter einem Winkel von 80° zugespitzt sind. Beim schnellen Erkalten werden die Krystalle nadelförmig.

Das Brein ist im Wasser vollkommen unlöslich; es löst sich in 70 Theilen Alkohol von 85 Procent bei 20° C; es ist in absolutem Alkohol löslicher; sehr löslich in Aether.

Es schmilzt bei 187° zu einer durchsichtigen und farblosen Flüssigkeit, und verhält sich wie ein indifferentes Harz.

Bryoidin.

Das Bryoidin krystallisirt aus dem Wasser in weissen, seidenartigen Fäden. Sein Geschmack ist etwas bitter und scharf oder etwas brennend. Beim Erhitzen verbreitet sein Rauch einen eigenthümlichen Geruch, welcher zum Husten reizt.

Es schmilzt bei 135° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten plötzlich zu einer warzigen, fasrigen Masse erstarrt.

Das Bryoidin verflüchtigt sich, ehe es schmilzt, und sublimirt in feinen, weissen, wolligen, moosartigen Nadeln. Es genügt, einige Milligrm. davon zwischen zwei Uhrgläsern zu erhitzen, um dieses charakteristische Sublimat zu erhalten.

Es ist in kaltem Wasser wenig löslich; bei 10° löst es sich in 350 Theilen; in der Wärme ist es viel löslicher, denn eine kochende, gesättigte Lösung gesteht fast beim Erkalten. Das geschmolzene Bryoidin löst sich ausserordentlich schwierig, es muss, um es in Wasser zu lösen, gepulvert werden. Es ist sehr löslich in Alkohol und Aether; eben so auch in Terpentinöl und fetten Oelen.

Die wäserige Auflösung reagirt nicht auf Lakmuspapier. Essigsaures Kupferoxyd, Eisenchlorid und Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd und Gallustinctur bewirken keine Trübung, welche durch neutrales essigsaures Bleioxyd und noch mehr durch basisch essigsaures Bleioxyd entsteht.

Das Bryoidin schien mir ohne Veränderung zu krystallisiren in Wasser, welches kohlensaures Natron, oder Ammoniak enthielt, ebenso wie in sehr verdünnter Essigsäure.

In concentrirter Essigsäure löst es sich reichlich, hinzugesetztes Wasser scheidet einen Theil wieder ab. Concentrirte Schwefelsäure löst es augenblicklich mit rother Farbe. Die erhitzte Auflösung bräunt sich. Die wässrige Auflösung des Bryoidins wird durch wenig Salpetersäure getrübt; nach einigen Augenblicken klärt sie sich und setzt gelbliche Tröpfchen ab.

lpetersäure auf Bryoidin gegossen löst es unter Bildung einer blichen ölartigen Flüssigkeit, welche auf der Säure schwimmt nd sich in der Wärme darin löst.

Breidin.

Diese Substanz krystallisirt in durchsichtigen rhombischen rismen, durch eine kurze vierflächige Pyramide begrenzt. Die eigung der Winkel des Prisma ist 102 und 78°. Die Krystalle, elche man beim Erkalten einer Auflösung erhält, sind nadelrmige Prismen.

Das Breidin löst sich bei 10° in 260 Theilen Wasser; in r Wärme ist es viel löslicher. Alkohol löst es leicht; in Aether t es wenig löslich. Die Krystalle des Breidins einer gelinden ärme ausgesetzt, werden undurchsichtig. Sie schmelzen bei ner etwas höheren Temperatur, als der des siedenden Wassers. ie sublimiren vollständig und ohne Zersetzung. Der Dampf ist was stechend und zum Husten reizend.

Die wässrige Auflösung des Breidins verhielt sich ganz so ie das Bryoidin gegen die bei diesen angewendeten Reagentien; r erzeugte das dreibasische essigsaure Bleioxyd mit dem ersten nen weissen Niederschlag.

Ich bedaure, dass die kleine Menge dieser drei neuen Subanzen, welche ich aus diesem Harze ausziehen konnte, nicht nreichend war, um weitere Untersuchungen anstellen und voriglich ihre Analyse ausführen zu können.

Alle diese Körper scheinen mir, trotz ihrer Verschiedenheit i der Auflöslichkeit, im Ansehen u. s. w., gewisse Beziehunn in ihrer Zusammensetzung zu haben, von den am wenigsten lichen an, dem Amyrin, bis zu den löslichsten, dem Breidin. as Amyrin scheint mir aus dem Brein, das Bryoidin aus dem eidin gebildet zu sein). Ihr Verhalten in der Wärme zeigt teressante Beziehungen an.

Elemiharz.

Gleichzeitig mit dem Arbol-a-brea-Harz behandelte ich einige nzen einer schönen Sorte Elemi ganz auf dieselbe Weise wie nes. Ich fand aber ausser dem Unterharz und dem amorphen, lichen Harz, nur eine eigenthümliche Substanz, welche dem ein analog, indessen von diesem sehr verschieden war, was

deutlich einige ihrer Eigenschaften zeigen. Mit der klei
Menge, welche ich erhielt, konnte ich nur wenige Versuche
stellen. Dieser Körper ist der bereits von mir früher unter d
Namen Elemin bekannt gemachte.

Elemin.

Diese Substanz krystallisirt in sechsseitigen, dünnen, dur
sichtigen, farblosen*), sehr glänzenden Prismen, welche zu
spitzt sind. Ich glaubte bei einigen Krystallen sehr spitz
ausserordentlich verlängerte Rhomboëder zu erkennen.

Es schmilzt bei 200° ohngefähr, löst sich bei gewöhnlic
Temperatur in 20 Theilen Alkohol von 88 p. C.; in der Wär
ist es darin löslicher, ein Theil krystallisirt beim Erkal
heraus. Absoluter Alkohol löst es in noch grösserer Men
auch in Aether ist es löslich. Das Wasser hat keine Einw
kung darauf und eben so wie das Brein zeigt es sich als
indifferentes Harz.

XVIII.

Ueber die Wärme bei der chemischen Ve bindung.

Von

Th. Woods.

(Phil. Mag. Octbr. 1851.)

Im Verlaufe einiger Untersuchungen über die Ursache
bei der chemischen Verbindung auftretenden Wärme, fand
dass einige bisher unbeachtet gelassene, oder nicht hinreich
beobachtete Thatsachen eine Prüfung erforderten. Ich habe

---

*) Diese farblosen Krystalle wurden nach Verlauf mehrerer J
gelb, obgleich sie in einer Röhre verschlossen waren. Eine anal
Färbung, aber schneller und deutlicher, zeigte eine sehr reine und
sprünglich vollkommen farblose Abietinsäure, welche aus dem H
der *Pinus Abies* (*Abies excelsa de Cand.*) erhalten worden war, eben so
eine farblose Pininsäure, welche aus einem französischen Colop
wahrscheinlich von *Pinus maritima* herrührend, dargestellt war.

es zu thun versucht und werde hier diejenigen Thatsachen mittheilen, welche ich zur Begründung einer von mir hierüber aufgestellten Theorie gebrauchen werde.

1. Die Zersetzung einer Verbindung erzeugt so viel Kälte, als die Vereinigung ihrer Elemente Wärme hervorbrachte.

Diese neue Idee habe ich noch in keinem chemischen Werke angetroffen. Ich glaube, man wird sie für wichtig halten, und ich werde hier den Beweis ihrer Wahrheit liefern.

2. Die Zersetzung erfordert im Allgemeinen eine gewisse Menge Wärme, denn als allgemeine Regel gilt, dass die Hitze Zersetzungen veranlasst; das heisst, um eine Substanz zu zersetzen ist eine Wärme-Quelle nöthig, oder irgend ein Körper, welcher fähig ist, Wärme der zu zersetzenden Verbindung abzugeben, muss in die Nähe derselben gebracht werden, ehe die Zersetzung vor sich geht.

3. Dass die Zersetzung so viel Wärme absorbirt als die Verbindung erzeugt, möchte dadurch bewiesen werden, dass bei einer doppelten Zersetzung keine Wärme frei wird. Wir wissen zum Beispiel, dass Kohlensäure und Magnesia bei ihrer Vereinigung eine gewisse Wärmemenge erzeugen und dass Schwefelsäure und Kali ebenfalls eine bestimmte Menge Wärme geben. Werden aber schwefelsaure Magnesia und kohlensaures Kali mit einander in Lösung gemischt, so entsteht, trotz solcher Verbindungen, keine Temperaturveränderung (ausser der beim Uebergang in den festen Zustand). Neutralisirt nicht die Zersetzung die Wirkung der Verbindung?

4. Bei einfachen Zersetzungen wird nicht dasselbe Resultat erhalten.

Aus den Untersuchungen von Andrews und Andern wissen wir, dass gewisse Basen bei ihrer Vereinigung mit Säuren gewisse Wärmemengen erzeugen und dass eine jede Base die Entstehung einer verschiedenen Menge veranlasst. Andrews hat auch bewiesen, dass, wenn eine Base die Stelle einer anderen vertritt, eine bestimmte Temperaturveränderung die Folge ist. Wird nun die Temperaturveränderung untersucht, so finden wir, dass sie gleich ist der Differenz derjenigen Mengen, welche bei der Verbindung und der Trennung der Körper erzeugt werden. So z. B. erzeugt ein Aequivalent Kali bei der Verbindung mit einer Säure $6^1/_2$ Wärmeeinheiten, Ammoniak $5^1/_2$ Ein-

heiten. Wenn Kali das Ammoniak in irgend einer seiner V
bindungen ersetzt, so resultirt eine Wärmeeinheit. Diese
die Differenz zwischen $6^1/_2$ Wärmeeinheiten, welche bei der B
dung des einen Salzes erzeugt werden, und $5^1/_2$ Wärmeein
ten, welche bei der Zersetzung des anderen absorbirt werde

5. Es fiel mir indessen bei, dass die Thatsache dad
genügender bewiesen werden möchte, wenn man die Wär
menge ausfindig machen könnte, welche bei der Verbren
des Zinks abgegeben wird, und dann die, welche bei der O
dation in Wasser entwickelt werde; denn, wenn Wasser zer
werden muss, sollten wir im zweiten Falle weniger Wärme
halten als im ersten, und weniger um die bei der Verbren
des Wasserstoffs erzeugte Wärmemenge. Ich fand, dass
genau so der Fall sei.

Grassi zeigte, dass 1 Pfd. Sauerstoff bei seiner Verei
gung mit Wasserstoff die Temperatur von 43,4 Pfd. Wa
um 180° erhöhte.

Die bei der Verbrennung des Zinks erzeugte Wärmem
erhöht nach Despretz die Temperatur von 53 Pfd. Wa
um 180°.

Ich fand, dass ein Gran Zink, beim Auflösen in verdün
Schwefelsäure die Temperatur von 60 Gran Wasser um
Fahr. erhöht, nachdem ich die nöthige Berechnung wegen
specifischen Wärme, des Gefässes u. s. w. gemacht hatte;
ist aber 1 Gran Zink, $1^1/_4$ Gran Zinkoxyd aequivalent, und d
ses würde bei seiner Verbindung mit der Säure die Tempe
tur von 60 Gran. Wasser um $10^1/_2$° erhöhen. (Graha
Andrews). Diese Menge muss demnach von 18° abgezo
werden, um die zu finden, welche die Oxydation des Zinks
lein giebt. Es wird demnach ein Gran Zink, bei seiner Ox
dation, oder $^1/_4$ Gran Sauerstoff, bei seiner Vereinigung mit Z
durch Wasserzersetzung, die Temperatur von 60 Gran. Wa
um $7^1/_2$ F. erhöhen. Diess ist dasselbe, als wenn 1 Pfd. Sauer
stoff bei seiner Vereinigung mit Zink durch Wasserzersetz
die Temperatur von 10 Pfd. Wasser um 180° erhöht, oder w
ohne diese Zersetzung die Temperatur von 53 Pfd. Wasser um
180° erhöht wird; die Zersetzung absorbirt demnach so v
Wärme als nöthig ist um 43 Pfd. Wasser auf 180° zu erh

n. Diess ist dieselbe Menge, welche, wie wir wissen, bei der rbindung des Sauerstoffs und des Wasserstoffs erzeugt wird.

6. Wenn Zink in Chlorwasserstoffsäure gelöst wird, so nd ich, dass 1 Gran eine Temperaturerhöhung von 21° F. in 1 Gran Wasser bewirkt; oder 1 Pfd. Chlor erhöht bei seiner reinigung mit Zink, bei der Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure, die Temperatur von 6 Pfd. Wasser auf 180°. Abria nd, dass 1 Pfd. Chlor, sich direct mit Zink vereinigend, die Temperatur von 36 Pfd. Wasser auf 180° erhöhe; also $^8/_{10}$ derjenigen Menge, welche der Sauerstoff hervorbringt. Wenn Chlor bei der Vereinigung mit Zink $^8/_{10}$ der Wärme erzeugt, welche Sauerstoff unter ähnlichen Umständen giebt, so wird 1 Pfd. Chlor bei seiner Vereinigung mit dem Metall 42 Pfd. Wasser um 180° erhöhen. Mit andern Worten, Zink erzeugt bei seiner Vereinigung mit Chlor, bei der Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure 6 Wärmeeinheiten, ohne Zersetzung 42 Einheiten. Die Differenz oder 36 Einheiten, ist die Menge, welche bei der Vereinigung des Chlors und des Wasserstoffs erzeugt wird, und folglich die, welche bei der Zersetzung verloren geht.

7. Wenn 1 Pfd. Zink in Salpetersäure gelöst wird, so wird die Temperatur von 43 Pfd. Wasser um 180° F. erhöht, mehr denn zweimal so viel Wärme, als erzeugt wird, wenn es sich in Schwefelsäure löst. Diese Verbindung ist von der Zersetzung der Salpetersäure begleitet.

Die letzten zwei Beispiele dienten nur zu beweisen, dass nicht deswegen, weil Zink unter verschiedenen Umständen oxydirt wird, sowohl an der Luft als in Wasser, verschiedene Wärmemengen erzeugt werden, sondern dass stets eine Wärmeabsorption die Zersetzung begleitet, welche nach den zersetzten Substanzen variirt. Das erste Beispiel, die Auflösung des Zinks in Schwefelsäure, beweist, dass diese Absorption derjenigen Menge gleich ist, welche, wenn dieselben Elemente sich verbinden, in Freiheit gesetzt wird.

8. Nachdem ich mich so weit befriedigt hatte, dachte ich man, dass wenn ein zusammengesetzter Körper direct zerlegt werden könnte, oder ohne dass eine andere Verbindung gleichzeitig entstünde, ein positiver Temperaturverlust entstehen müsse. Ich hielt die Zersetzung des Wassers durch die galvanische Batterie für geeignet, einen entscheidenden Beweis zu

liefern. Ich übersah indessen die Wärme, welche durch Widerstand erzeugt wird, der sich dem Strome beim Du gang durch das Wasser entgegenstellt. Ich sah indessen näherer Betrachtung, dass das Experiment beweisen würde, Zersetzung Verlust von Wärme veranlasse oder nicht; denn gleich der Widerstand Wärme in Freiheit setzt, könnte die Menge dieser Wärme grösser sein, wenn keine Zerset dabei stattfindet? Wenn diese Idee richtig wäre, so würde ches nicht nur der Fall sein, sondern es würde auch die I renz die Wärmemenge sein, welche die in Freihet gese Gase bei ihrer chemischen Wiedervereinigung geben würden. war auch die Aufgabe zu lösen, ob die Wärme, welche Durchgang des galvanischen Stromes durch Wasser erzeugt dem Widerstand entspricht, oder ob Zersetzung sie verän und um wie viel?

9. Die Art, durch welche ich diese Frage zu lösen suchte, war folgende:

Ich setzte eine Batterie aus 12 Daniell'schen Zell Wirkung als eine Reihe; die Kupfercylinder waren 5 hoch und 3 Zoll weit, die Diaphragmen waren von bra Papier und das Zink war amalgamirt. Ich notirte, welche lenkung die Nadel eines Tangenten-Galvanometers erlitt, der Strom durch den Kupferring ging, welcher 12½ Zoll Durch ser hatte. Ich brachte dann in den Kreis ein Volta-Ele meter, welches angesäuertes Wasser enthielt, und bem wiederum, bis zu welchem Theilstrich der Skale die Magn del bewegt werde, nachdem der Strom durch das Fluidum der Zersetzung des Wassers gegangen war. Die Differenz Tangenten der Winkel, wenn das Electrometer eingeschl war, und wenn er diess nicht war, zeigte den Widerstand w das Wasser dem Strome entgegenstellte. Ich entfernte nun Electrometer und brachte an seine Stelle einen feinen P draht von solcher Länge, dass er, wie die Ablenkung der I zeigte, dem Strome der Nadel gleichen Widerstand, wie das W entgegensetzte. Ich hatte demnach zwei Substanzen, w denselben Widerstand darboten, und folglich dieselbe Wä menge entwickelten; aber in dem einen Falle fand Zerse in dem andern nicht. Welches war nun das Resu das, was ich vermuthet hatte. Die durch den Durch

des Stromes durch Wasser in Freiheit gesetzte Wärme war geringer als die, welche bei seinem Durchgang durch den Draht erzeugt wurde, und um so viel, als die in Freiheit gesetzten Gase bei ihrer chemischen Wiedervereinigung entwickeln würden.

10. Ich bestätigte die Richtigkeit dieser Resultate durch mehrere Experimente, welche auf verschiedene Weise variirten, sowohl hinsichtlich der Menge, als auch der Intensität des Stromes, hinsichtlich des Widerstandes und der Dauer des Experiments, und in allen Fällen erhielt ich ähnliche Resultate. Die Details von einem oder zwei Experimenten werden demnach genügen.

Ich füllte eine Glasröhre mit einer Unze angesäuertem Wasser (ein Volumen Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht und sechs Volumen Wasser); ich brachte zwei Platinbleche in die Flüssigkeit und leitete aus einer Batterie von zwölf Cylindern einen galvanischen Strom hindurch, um das Wasser zu zersetzen. Es wurden $1^1/_2$ Cubikzoll Gas in der Minute entwickelt; das Tangenteninstrument in den Kreis gebracht, gab eine Ablenkung von 21 Grad. Der Strom ging zwei Minuten lang durch das Wasser, die Temperatur stieg von 75° auf 83° F. Ich entfernte nun die Platinbleche aus der Flüssigkeit, und brachte an ihre Stelle einen Platindraht von solcher Länge, dass die Nadel, wenn der Strom durch den Draht ging, 21 Grad abwich. Dieselbe Flüssigkeit, in welche das Blatt-Electrometer eingetaucht worden war, umgab nun den Draht. Der Strom, welcher im ersteren Falle durch Wasser und folglich *mit* Zersetzung ging, ging im letzteren durch den Draht *ohne* dieselbe. Nachdem er durch den Draht eben so lange gegangen war, hatte sich die Temperatur der Flüssigkeit von 75° auf 90°, also um 15° erhöht, also um 7° mehr als in dem Falle, wo Zersetzung stattfand. In beiden Fällen wurde dem Strome derselbe Widerstand entgegengesetzt und demnach dieselbe Wärmemenge erzeugt; die 7° waren also bei der Zersetzung absorbirt worden. In den zwei Minuten, welche der Versuch dauerte, wurden 3 Cubikzoll Gas entwickelt: welche Wärmemenge würden nun diese Gase bei ihrer chemischen Vereinigung erzeugen? Dieselbe, welche ihre Trennung zum Verschwinden brachte, nämlich ohngefähr 7° F. bei einer Unze wie oben angesäuerten Wassers. 3 Cubikzoll der in dem zur Wasserbildung geeigneten Verhältnisse

gemischten Gase wiegen 0,387 Gran, und da der Sauerstoff $^8/_9$ beträgt, so wiegt derselbe 0,344 Gran.

Nun steigert 1 Pfd. Sauerstoff bei seiner Verbindung mit Wasserstoff die Temperatur von 43 Pfd. Wasser um 180° F., ein Gran wird demnach die Temperatur von 43 Gran um 180° F. erhöhen; oder es werden 0,344 Gran die Temperatur von 43 Gran auf 62° F. oder von einer Unze beinahe auf 5,6° F. steigern. Die specifische Wärme des angesäuerten Wassers verhält sich aber zu der des destillirten Wassers wie 8,3 zu 10; demnach sind die 5,8° auf 6,7° zu erhöhen. Bei meinem Experiment war beinahe dieselbe Menge bei der Zersetzung der Gase verloren gegangen.

Ich machte das Experiment noch auf andere Weise. Durch den Boden einer Glasröhre brachte ich zwei kurze Stücken von dickem Platindraht, und befestigte an jedes einen feinen Draht, welcher wie bei A B über das Gefäss hinausragte.

Ich konnte die Drähte an dem Boden so verbinden, dass die beiden dünnen Drähte vereinigt waren, oder sie trennen durch Entfernen der dicken Stücken ausserhalb des Bodens der Röhre. In dem ersteren Falle ging der Strom durch den Draht, in dem letzteren durch das Wasser. Jeder bot dem Strome bei dem Durchgange denselben Widerstand. Hier thaten dieselben Drähte das, was die Platten des Electrometers, durch welche der galvanische Strom geleitet wurde, bewirkten. Die nämliche Flüssigkeit und das nämliche Gefäss wurde gebraucht; es war alles gleich, nur in dem einen Falle begleitete Zersetzung den Widerstand, in dem anderen nicht; und im ersteren stieg die Temperatur nicht zu demselben Grade wie im letzteren, und zwar um so viel weniger, als die Verbindung der Gase erzeugt haben würde.

Ich brachte auch zwei Glasröhren in den Strom, jede dieselbe Menge angesäuertes Wasser enthaltend, in der einen waren die Platten des Electrometers, in der anderen ein Platindraht, welcher denselben Widerstand wie die Flüssigkeit darbot. Der galvanische Strom ging durch beide gleichzeitig und mit dem nämlichen Erfolg, wie bei den früheren Versuchen.

12. Ich könnte noch mehrere solcher Versuche erwähnen,

sie sind aber, obwohl in ihren Details verschieden, dem Principe nach gleich, und beweisen dieselbe Thatsache.

Durch das Vorstehende glaube ich die Wahrheit meiner Behauptung bewiesen zu haben. Wird sie angenommen, so können einige Schwierigkeiten durch dieselbe entfernt werden; so z. B. erklärt sie, warum einige Verbindungen, wie Alkohol, Terpentinöl u. s. w. bei ihrer Verbrennung nicht eben so viel Hitze geben, als wenn ihre Elemente getrennt verbrannt würden. Sie kann auch das Mittel bieten, die Wärmemengen zu bestimmen welche die Körper bei ihrer Vereinigung erzeugen, da der Wärmeverlust, welcher bei ihrer Zersetzung entsteht, die Wärmeentwickelung bei ihren Verbindungen giebt.

Auch auf andere Weise könnte das Princip mit Vortheil angewendet werden. Für meinen gegenwärtigen Zweck genügen die eben angeführten Thatsachen, um zu beweisen: dass die Zersetzung eines zusammengesetzten Körpers so viel Kälte giebt, als die Verbindung seiner Elemente ursprünglich Wärme erzeugt.

XIX.

Ueber die Wirkung einer Gaskette, bei welcher nur in dem einen Element Gas vorhanden ist.

Von

Prof. Dr. Osann.

(Aus d. Verh. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg. No. 21. 1851.)

Wenn man die Erscheinungen, welche eine Kette, zusammengesetzt aus Gaselementen, hervorbringt, ins Auge fasst, ohne hierbei auf die näheren Umstände Rücksicht zu nehmen, so scheint folgende Erklärung die einfachste zu sein. In der einen Röhre befindet sich Wasserstoffgas, in der anderen Sauerstoffgas, beide Gase über verdünnter Schwefelsäure, doch so, dass die beiden in den Röhren befindlichen Platinstreifen mit ihren Enden unter die Flüssigkeit tauchen. Da nun das Sauerstoffgas etwas in verdünnter Schwefelsäure auflöslich ist, so kommt in dem Wasserstoffgaselement der Platinstreifen mit Wasserstoffgas

und dem in der Säure aufgelösten Sauerstoffgas in Berührung, und da das Platin die Eigenschaft hat, beide Gase zu vereinigen, so erscheint es als das Einfachste, anzunehmen, dass hier diese Vereinigung vor sich gehe und dass der electrische Strom durch diese chemische Thätigkeit bewirkt werde. Gegen diese Ansicht lässt sich aber nun folgende sehr gegründete Einwendung machen. Bei der Vereinigung des Sauerstoffgases und des Wasserstoffgases, gleichviel ob diese durch Entzündung brennender Körper oder durch den electrischen Funken oder durch fein zertheiltes Platin, wie bei dem Platinfeuerzeug bewirkt wird, entsteht eine beträchtliche Hitze, diese fehlt nun hier, indem nicht einmal eine Temperaturerhöhung wahrzunehmen ist. Die Thätigkeit des Platins muss daher hier von anderer Art sein. Man könnte in diesem Falle sagen, das Platin versetzt den Wasserstoff in denselben Zustand, in welchem er sich in den Wasserstoffsäuren befindet, welche sich bekanntermaassen mit Oxyden zersetzen, ohne dass hierbei durch die Vereinigung des Wasserstoffes mit dem Sauerstoff eine Temperaturerhöhung erfolgt. Die beiden Physiker Grove und Schönbein, welche sich am meisten mit Untersuchungen über Gassäulen beschäftiget haben, geben daher auch eine andere Erklärung, indem sie annehmen, dass in dem Wasserstoffgaselement das Platin den Wasserstoff mit dem Sauerstoff des zunächst liegenden Wasserelements verbinde und in dem Sauerstoffgaselement des Platin den Sauerstoff mit dem Wasserstoff des angränzenden Wasserelementes vereinige. Auf diese Weise würde eine Wanderung der Wasserstoff- und Sauerstoffelemente von der einen nach der andern Seite stattfinden, welche zugleich mit einem electrischen Strom vergesellschaft wäre.

Bis zu diesem Punkt sind die beiden genannten Physiker einig. Bei nachfolgendem Versuch, der sich mit der Gaskette anstellen lässt, gehen jedoch die Meinungen derselben auseinander. Bringt man in das eine Element Wasserstoff über verdünnte Schwefelsäure und füllt das andere ganz mit dieser Flüssigkeit, so findet im Moment der Schliessung durch einen Multiplicator ein schwacher Strom statt, der von dem Wasserstoffgaselement ausgeht, bald nachher aber wieder verschwindet. Grove erklärt diese Erscheinung dergestalt, dass der in der mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Röhre auftretende Wasserstoff

sich mit der geringen Menge des in der Flüssigkeit aus der Luft absorbirten Sauerstoffgases verbinde, und dass nur so lange, als dieses vorhanden ist, ein Strom entstehe. Grove nimmt also an, dass zur Bildung eines Stromes die Anwesenheit von Sauerstoffgas in der einen Röhre nothwendig sei; dagegen stellt Schönbein die Meinung auf, dass die Bildung des Stromes lediglich vom Wasserstoffgaselemente ausgehe und das Sauerstoffgas in dem andern Element nur eine passive Rolle spiele. Das Aufhören des Stromes würde in diesem Falle dadurch bewirkt werden, dass der in dem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Element auftretende Wasserstoff, das Platin in derselben Weise electrisch polarisire, wie es in dem Wasserstoffgaselement geschieht, wodurch ein Gegenstrom entsteht, welcher den ursprünglichen aufheben muss.

Es liegt deutlich vor, dass dieser Versuch die Frage, welche von diesen Ansichten die richtige sei, nicht entscheidet. In dieser Beziehung habe ich nun einen andern Versuch angestellt, dessen Ergebniss zu Gunsten der Ansicht Schönbein's spricht. Es wurden zwei Gaselemente von der Beschaffenheit, wie ich sie in meinem ersten Aufsatz über Gassäulen beschrieben habe, anstatt mit verdünnter Schwefelsäure mit Salzsäure gefüllt und in dem einen Element über diese Säure Sauerstoffgas gebracht, jedoch so, dass der Platinstreifen noch in Salzsäure eintauchte. Als jetzt beide Elemente durch einen Multiplicator geschlossen wurden, wurde die Nadel schnell auf die Seite bewegt, und zwar beträchtlich weiter, als diese unter gleichen Umständen bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure und Sauerstoffgas abgelenkt wird. Der Stand der Nadel erhielt sich jedoch nicht, sie ging bald wieder zurück und stellte sich nach einiger Zeit auf Null ein.

Wir haben nun bei diesem Versuche zweierlei zu erklären, erstlich warum findet bei Anwendung von Salzsäure eine stärkere Abweichung der Nadel statt, als bei der von verdünnter Schwefelsäure, und zweitens, was ist der Grund, dass die Nadel wieder zurückgeht und sich auf Null einstellt?

Den ersten Punkt anbelangend, glaube ich darin die Ursache enthalten, dass die Salzsäure eine leichter durch den Strom zersetzbare Flüssigkeit ist, als verdünnte Schwefelsäure. Ist dieses der Fall, so ist weniger Leitungswiderstand für den Strom

vorhanden, dieser kann schneller circuliren und eine stärkere Wirkung auf den Multiplicator hervorbringen. Bei weitem wichtiger ist die zweite Thatsache. Die Salzsäure enthält keine atmosphärische Luft. Das salzsaure Gas hat eine so ausserordentliche Verwandtschaft zum Wasser, dass bei der Aufnahme dieses Gases die atmosphärische Luft ausgetrieben wird. Eine Wirkung absorbirten Sauerstoffgases in der Flüssigkeit wäre daher hier nicht anzunehmen. Sie würde aber auch bei dieser Kette nicht in Betracht kommen, da der in der mit Salzsäure gefüllten Röhre ausgeschiedene Körper, Chlor ist, ein dem Sauerstoff gleichartiger, der also nicht die Wirkung desselben aufhebt, sondern sich ihm in seiner Wirkung zugesellt. Es kann daher das Aufheben des Stromes nur dadurch erklärt werden, dass das in der Flüssigkeitsröhre ausgeschiedene Chlor das Platin in derselben ebenso polarisirt, wie es das Sauerstoffgas in der Gasröhre thut. Diess entspricht vollkommen der von Grove aufgefundenen Thatsache, nach welcher Chlor Platin sogar noch stärker negativ electrisch polarisirt, als es das Sauerstoffgas thut.

Gewiss liegen in diesem Theil der Wissenschaft viele Gesichtspunkte, welche die Zukunft praktisch ausbeuten wird. Einen habe ich vorläufig verfolgt. Berührt man in verdünnter Schwefelsäure einen Platinstreifen mit amalgamirtem Zink, so entwickelt sich am Platin Wasserstoffgas. Da nun ausserdem das Platin die Thätigkeit besitzt, den Wasserstoff mit electronegativen Körpern zu vereinigen, so habe ich diese Umstände benutzt, um Hydriod- und Hydrobromsäure darzustellen. In der That bringt man in die eben erwähnte Flüssigkeit Jod oder Brom, so verschwindet nach einiger Zeit die Farbe derselben, indem sich die Wasserstoffsäuren dieser Körper bilden. In Zeit von drei Tagen kann man sich auf diese Weise eine nicht unbeträchtliche Menge Hydriod- und Hydrobromsäure verschaffen. Durch Destillation trennt man sie von der Flüssigkeit, welche schwefelsaures Zinkoxyd aufgelöst enthält.

XX.
Ueber die Auffindung des Arseniks.

Von

Andr. Fyfe.

(*Phil. Mag. Decbr.* 1851. 487.)

Bekanntlich vereinigen sich einige Metalle mit dem Chlor nicht allein auf dem synthetischen Wege, sondern auch bei ihrer Abscheidung aus Verbindungen, und bilden flüchtige Chloride. Das Arsenik gehört zu dieser Klasse von Metallen; es kann als Chlorid verflüchtigt und unter gewissen Bedingungen nicht allein von nicht flüchtigen, sondern auch von einigen leichtflüchtigen Metallchloriden getrennt werden. Die Verflüchtigung des Arsens bei Einwirkung von Chlor kann daher, wie zuerst Clarke bemerkt hat, zur Entdeckung desselben angewendet werden.

Zu diesem Zweck wird die Flüssigkeit, welche das Arsenik als arsenige Säure enthält, mit Schwefelsäure in eine Gasentwicklungsflasche gebracht, zum Sieden erhitzt und etwas Kochsalz zugesetzt. Die abgeschiedene Chlorwasserstoffsäure giebt ihren Wasserstoff an den Sauerstoff der etwa vorhandenen arsenigen Säure, während das Chlor sich mit dem Arsen verbindet, welches durch das Kochen verflüchtigt und in der kalt gehaltnen Vorlage aufgefangen wird.

$$(AsO_3 + 3SO_3\,HO + 3NaCl = 3NaO\,SO_3 + 3HO + AsCl_3).$$

Im Destillat kann das Arsenik leicht entweder durch Schwefelwasserstoff oder durch salpetersaures Silberoxyd erkannt werden. Bei Anwendung des Letzteren wird der sich reichlich ausscheidende Niederschlag von Chlorsilber abfiltrirt, und zur Flüssigkeit Ammoniak hinzugefügt, oder was ich vorziehe, ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab wird darüber gehalten, um einen Ueberschuss zu vermeiden; je nach der Menge der arsenigen Säure, wird entweder das gelbe arsenigsaure Silberoxyd gefällt, oder es erscheint dasselbe an der Oberfläche nur als ein gelbes Häutchen.

Obschon nach dieser Methode das Arsenik in reinen Flüssigkeiten, welche nur arsenige Säure gelöst hielten, leicht nach-

gewiesen werden konnte, so war es doch nöthig zu erfahren, ob dies ebenso geschehe in gemischten organische Stoffe enthaltenden Flüssigkeiten. Eine Reihe von Versuchen bestätigte die Genauigkeit der Methode. Folgende Resultate mögen dies beweisen:

1. $AsO_3 + SO_3HO + aq.$ wurden einige Zeit mit einander gekocht, alsdann NaCl zugesetzt und der Destillation unterworfen. HS durch das Destillat geleitet, gab einen reichlichen gelben Niederschlag, und $AgONO_5$ + Filtration + ein in NH_3 getauchter Stab gab einen gelben Niederschlag.

2. Eine starke Auflösung von Stärke wurde auf dieselbe Weise behandelt. HS und Zusatz von $AgO, NO_5 + NH_3$ gaben dieselben Resultate.

3. AsO_3 wurde in einer Auflösung von Stärke und Leim gekocht; das Destillationsproduct mit HS und $AgONO_5$ behandelt, zeigte kein Arsenik an.

4. Aehnliche Versuche wie bei 1 und 2 wurden mit Gerstenbrot und Suppe mit dem nämlichen Erfolge gemacht.

5. Zur Prüfung der Empfindlichkeit der Methode wurden 0,5 — 0,1 — 0,05 Grm. AsO_3, jede Menge mit einer Unze Suppe, Schwefelsäure und dann mit Kochsalz gekocht. Das Destillationsproduct liess die arsenige Säure durch HS erkennen. Beim letzten Versuche war die AsO_3 in nahe 10000 Theilen Flüssigkeit gelöst.

6. Eine viertel Unze Fleisch wurde 24 Stunden in einer Unze Wasser, welche 0,5 Grm. AsO_3 gelöst enthielt, eingeweicht. Das Fleisch wurde dann einige Zeit mit SO_3 gekocht, etwas verdünnt und mit NaCl destillirt. In der destillirten Flüssigkeit konnte durch HS das Arsenik leicht nachgewiesen werden.

Das einzige Metall, welches eine Fehlerquelle bei dieser Methode, das Arsenik aufzufinden, werden könnte, ist das Antimon, welches mit Chlor ein flüchtiges Chlorid bildet*). Aber die Antimonverbindung, welche in einer verdächtigen Flüssigkeit

*) Auch das Zinn ist zu berücksichtigen, da sich aus Lösungen von Zinnoxyd in Chlorwasserstoffsäure beim Erhitzen Zinnchlorid entwickelt. S. Rose's ausf. Lehrb. d. analyt. Chemie. Bd. 2. 282.
D. Red.

vermuthet werden könnte, der Brechweinstein, giebt keine flüchtige Verbindung, wenn sie mit Schwefelsäure und Kochsalz behandelt wird, oder wenn sie es thut, so geschieht dies nur mit grosser Schwierigkeit. Im Fall, dass ein flüchtiges Chlorid gebildet wird, so ist in dem gewöhnlich farblosen Destillationsproduct das Schwefelarsenik von dem Schwefelantimon zu unterscheiden. Wenn wir es nicht unterscheiden können, oder vermuthen, dass beide Metalle gegenwärtig sind, so wird der Zusatz von überschüssigem salpetersauren Silberoxyd, Abfiltriren und die Anwendung von Ammoniak auf die filtrirte Flüssigkeit, die Gegenwart oder die Abwesenheit des Arseniks erkennen lassen

Ich glaube, dass die beschriebene Methode bei toxikologischen Untersuchungen sehr vortheilhaft ist. Sie ist leicht auszuführen, und trennt das Arsenik von den beigemischten Substanzen, die bei andern Methoden das Resultat trügerisch machen; in einigen Fällen verhindern diese in der That die Auffindung des Arseniks, wenn es auch in beträchtlicher Menge vorhanden wäre, so verursacht die Gegenwart von organischen Stoffen beim Marsh'schen Verfahren ein unangenehmes Aufschäumen und Aufschwellen der in dem Gefässe enthaltenen Mischung.

Zur Ausführung dieser Methode wird die verdächtige fragliche Flüssigkeit in eine weitmündige Flasche gegossen, welche mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen ist.

In die eine Oeffnung desselben wird eine Gasleitungsröhre gebracht, von der das eine Ende in eine mit kaltem Wasser gefüllte Flasche reicht, die durch Einstellen in kaltes Wasser so kalt als möglich gehalten wird. Die andre Oeffnung wird durch einen Kork verschlossen. Die fragliche Flüssigkeit wird nun mit Schwefelsäure einige Zeit gekocht und dann schnell Kochsalz eingeschüttet. Die Destillation wird einige Zeit fortgesetzt und die Vorlage so kalt wie möglich gehalten. Anstatt einer destillirtes Wasser enthaltenden Vorlage, kann man auch, wenn es nöthig ist, mehrere Röhren mit destillirtem Wasser anwenden. Bei der Untersuchung von Geweben können diese unmittelbar mit der Schwefelsäure bis zu ihrer Zerstörung gekocht und dann mit Kochsalz versetzt werden.

Das Durchleiten von HS durch das Destillationsproduct genügt im Allgemeinen, um die Gegenwart oder Abwesenheit des Arseniks zu erkennen, und es ist selten nöthig, zu andern

Hülfsmitteln seine Zuflucht zu nehmen. Um ganz sicher zu gehen, kann man noch salpetersaures Silberoxyd anwenden. Es wird so lange hinzugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird umgeschüttelt und filtrirt, wodurch alles Chlor und die Chlorwasserstoffsäure entfernt wird. Ein über die Flüssigkeit gehaltener, mit Ammoniak befeuchteter Stab, lässt das Arsenik in einem gelben Häutchen erscheinen.

Die Anwendung des HS erfordert einige Umsicht, weil die Gegenwart unverbundener Säure die Zersetzung des Gases verursacht und folglich Schwefel ausscheidet, welcher von Ungeübten für gelbes Schwefelarsenik gehalten werden könnte.

Gegen diese Methode, zur Auffindung des Arseniks kann eingewendet werden, dass sie bei den Verbindungen des Arseniks mit Schwefel nicht anwendbar ist, z. B. beim Königsgelb, welches zuweilen als Gift genommen wird. Dies muss zugegeben werden, wenn das Sulphuret rein ist. Bei einem Versuche, in welchem Schwefelarsenik, das durch Fällung einer Arsenlösung und sorgfältiges Auswaschen erhalten worden war, mit Schwefelsäure und Kochsalz, wie oben, behandelt wurde, gab das Destillat keine Reactionen auf Arsenik.

Dies ist jedoch mit dem käuflichen Sulphuret nicht der Fall, welche stets arsenige Säure enthält, und mit Schwefelsäure und Kochsalz ein arsenikhaltiges Destillat liefert. Vollkommen rein ausgewaschnes Königsgelb giebt nach dieser Methode keine Arsenikreaction.

XXI.

Ueber die Krystallisation des Schwefels, dessen Durchsichtigkeit im compacten Zustande, und über die glasartige arsenige Säure.

Von

Ch. Brame.

(*Compt. rend. XXXIII.*, 538 u. 579.)

Bekanntlich erhielt Mitscherlich den Schwefel durch Schmelzen in schiefen Prismen und bestätigte, was Hauy fand,

lass er aus Schwefelkohlenstoff in Octaedern mit rhombischer Basis, nämlich in der Form des natürlichen Schwefels, krystallisirt. Ferner soll sich ersterer mit der Zeit in kleine Octaeder verwandeln, was für die Ursache seines mehr oder weniger schnellen Trübwerdens gehalten wird.

Die gegenwärtige Abhandlung soll zeigen, dass durch mechanische Theilung, durch Auseinanderreissen mittelst des Dampfes mehrerer Körper, welche mechanisch auf den geschmolzenen Schwefel wirken, Octaeder mit rhombischer Basis gebildet werden. Eine Wärme von 50 Grad bildet diese in den Schläuchen (utricules) des Schwefels; eine Wärme von 50—100 Grad verwandelt kleine weiche Schläuche (Dendriten) und einen Theil der Bläschen (cyclides) in Octaeder mit rhombischer Basis.

Hingegen bilden sich, so dünn auch die Lage des geschmolzenen Schwefels sein mag, z. B. die, welche man durch langsame Condensation des Schwefeldampfes bei 200° auf einer Glasplatte erhält, nicht mehr Octaeder, sondern prismatische Platten. Diese scheinen im Allgemeinen dem rechtwinklichen, graden oder rhombischen Prisma anzugehören. Sobald aber die Lage des Schwefels dicker ist, so erhält man schiefe Prismen.

Aus den Beobachtungen und zahlreichen Versuchen, welche ich über die Krystallisation des Schwefels durch Schmelzung gemacht habe, glaube ich folgendes schliessen zu können:

1. Der Schwefel krystallisirt durch Schmelzung nur dann in schiefen Prismen, wenn der flüssige Schwefel im Ueberschuss ist, diess geschieht selbst wenn die Lage desselben dünn ist. Sonst krystallisirt der Schwefel durch Schmelzung beständig in Octaedern mit rhombischer Basis ohne Modification oder mehr oder weniger modificirt.

2. Der geschmolzene Schwefel kann in eine Menge kleiner Tröpfchen getheilt werden, welche beim Erkalten an der Oberfläche sich mit einer mehr oder weniger festen Decke bekleiden *). Wenn diese sehr fein ist, so verwandelt sich das Tröpfchen in einen Schlauch; wenn sie etwas dicker ist, so plattet sich die

---

*) Der Schwefel ist im Innern der Bläschen und Schläuche sehr weich, fast flüssig. Durch die Vereinigung mehrerer Bläschen oder Schläuche mittelst einer Nadel bildet man weichen Schwefel, welcher schnell krystallisirt, oft unter den Augen des Beobachters.

Masse durch den Druck mehr oder weniger regelmässig ab, und es bildet sich in vielen Fällen anstatt eines Schlauches eine Tafel mit quadratischer Basis, modificirt oder nicht und am häufigsten ein sehr modificirtes Octaeder mit rhombischer Basis zu sein scheint. Da der in ausserordentlich dünner Lage, geschmolzen durch Verflüchtigung erhaltene Schwefel nur durch Zusammenziehung das vorige Resultat giebt, so scheint diess die Wirkung des Fingers oder jedes anderen Druckmittels, welche durch grade oder rhomboidale Prismen gebildet werden, zu erklären. Endlich scheint sich das Octaeder mit rhombischer Basis zu bilden, wenn die Decke hinreichend dick ist um Widerstand zu leisten; alsdann entsteht Druck der innern Masse, ein Erheben dieser gegen die Wände, und man findet Reihen unvollständiger oder veränderter Formen, welche allmählich zur symmetrischen Form des Octaeders mit rhombischer Basis führen.

3. Es scheint mir nicht bewiesen, dass das schiefe Prisma durch Umwandlung in Octaeder mit rhombischer Basis undurchsichtig wird. Pasteur hat keine Octaeder in den Bruchstücken der Prismen beobachtet, welche er durch Auflösung erhalten hatte; und mehrere meiner Versuche zeigen, dass Octaeder in den durch Krystallisation der Schläuche gebildeten Nadeln enthalten sein können. Diess bestätigen die Beobachtungen Ch. Deville's über die nämlichen Nadeln. Daher sind die in der Masse der schiefen, undurchsichtig gewordenen Prismen gefundenen Octaeder wahrscheinlich durch die präexistirenden Schläuche und nicht durch den Uebergang einer krystallinischen Form in eine andre gebildet worden.

Was die Krystallisation des Schwefels in Flüssigkeiten anbelangt, so glaube ich erinnern zu müssen, dass Pasteur durch Krystallisation in Schwefelkohlenstoff gleichzeitig das Octaeder und das schiefe Prisma erhalten hat und dass Ch. Deville ebenfalls nach einander in einer und derselben Flüssigkeit das Octaeder mit rhombischer Base und das schiefe Prisma sich bilden sah. Hierdurch und zufolge meiner Versuche wird man dahin gelangen, sich die Bildung des schiefen Prisma's in Lösungen zu erklären.

Der compacte, durchsichtige Schwefel (der amorphe, glasartige), welcher das specifische Gewicht der natürlichen Krystalle 2,06 bis 2,07 besitzt, besteht aus einer Aneinanderlagerung vom Oc-

taedern mit rhombischer Basis, welche man sichtbar machen kann, wenn man Auflösungsmittel in solcher Menge anwendet, dass sie nur auf die Oberfläche des compacten Schwefels einwirken. Auf diese Weise werden Octaeder nicht, oder mehr oder weniger modificirt, isolirt, die entweder ursprünglich waren, oder durch Einwirkung des Auflösungsmittels gebildet wurden. Es kann aber auch durchsichtiger compacter Schwefel erzeugt werden, wenn in einer zugeschmolzenen Röhre eine heisse mit Schwefelkrystallen gesättigte Lösung in Schwefelkohlenstoff eingeschlossen ist. Durch öfteres Schütteln der Röhre bildet sich binnen einem Jahre eine kleine Menge von durchsichtigem compacten Schwefel. Ihr verschiedener Zustand wird durch chemische Reactionen nachgewiesen. Der durchsichtige, compacte (reine) Schwefel eben so wie die Octaeder desselben mit rhombischer Basis bleiben, bei der Einwirkung von Joddämpfen oder Quecksilberdämpfen, die bei gewöhnlicher Temperatur erzeugt werden, unverändert. Die Krystalle der arsenigen Säure (regelmässige Octaeder) absorbiren eben so wenig wie die Krystalle des Schwefels, unter denselben Umständen, den Joddampf; die porcellanartige Säure verhält sich wie die Krystalle.

Die glasartige Säure dagegen absorbirt das Jod, nimmt eine kastanienbraune Farbe an und bildet eine Verbindung die durch die Wärme nur theilweise zerlegt werden kann. Die zum Theil porcellanartig gewordene Säure, welche noch glasartige Streifen enthält, absorbirt nur in diesen Streifen den Joddampf, während der porcellanartige Theil unverändert bleibt; dadurch erhält sie ein achatähnliches Ansehen.

Die Einwirkung des Joddampfes auf die glasartige Säure mit Ausschluss der Krystalle und der porcellanartigen Säure, scheint mir noch mehr zu beweisen, dass diese letztere krystallisirt ist und dass sich die erstre in einem eigenthümlichen Zustande befindet.

Die glasartige und die krystallisirte arsenige Säure sind isomer, d. h. sie sind in zwei verschiedenen Zuständen; dagegen befinden sich der natürliche krystallisirte und der sogenannte amorphe glasartige Schwefel in dem nämlichen Zustande. Der einzige Unterschied zwischen diesen letzteren scheint darin zu liegen, dass die natürlichen Schwefelkrystalle unter dem gewöhnlichen Druck und der compacte, durchsichtige Schwefel

unter einem stärkeren Druck gebildet wurde, wodurch die mit dem ersteren identischen Krystalle sich zusammendrängten und verschmolzen.

Es scheint demnach für den amorphen glasigen Schwefel am besten der Name: *durchsichtiger, compacter, krystallisirter*, oder abgekürzt, *durchsichtiger, compacter Schwefel* zu passen.

XXII.

Ueber die Thermen Klein-Asiens.

Von

Lawrence Smith.

(*Sillim. Amer. Journ. XII.*, 366.)

Die *Thermen von Yalova* liegen ungefähr 6 Meilen vor dem Golf von Nicomedia in einem von Hügeln rings umschlossenen Thale, und heissen bei den Einwohnern Couri-Hamam, Dagh-Hamam und anders. Sie waren schon unter der Kaiserin Helena in grossem Rufe und die dabei entstandene Ansiedlung nannte Constantin d. Gr. zu Ehren seiner Mutter Helenopolis. Nach dem Falle des römischen Reichs sanken die Bäder in Ruinen und erst seit einigen Jahren hat ein Armenier wieder Häuser für die Aufnahme der Kranken errichtet. Die Thermen kommen durch einen sandigen Boden (tertiären Gesteins?) mit Gasentwickelung in 9 Quellen zu Tage. Sie unterscheiden sich wenig in ihrer Temperatur und Zusammensetzung von einander, und lassen auf ihrem Laufe nicht den geringsten Absatz. Sie haben einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoffgas, dessen Quantität aber wegen seiner Unbedeutenheit nicht ermittelt werden kann. Die Temperatur beträgt zwischen $+66-69^{\circ}$ C., das spec. Gew. $=$ 1,00115.

Das entweichende Gas besteht aus 97 p. C. Stickstoff,
3 p. C. Sauerstoff.

Eie Liter Wasser liess 1,461 Grm. festen Rückstand und dieser bestand aus:

Schwefelsaurem	Natron	0,807
"	Kalk	0,114
"	Talk	0,005
"	Thonerde	Spur
Chlornatrium		0,072
Chlorcalcium		0,068
Kieselsäure		0,035

Die Zusammensetzung dieser Wässer ist also denen von Bath in England ähnlich, nur dass letztere nicht so hohe Temperatur besitzen.

Die *Thermen von Hierapolis* liegen im südwestlichsten Theile Klein-Asiens, ungefähr 6 Meilen von Laodicea entfernt. Am Abhang eines Hügels, der mit einer blendend weissen Incrustation überzogen ist und deshalb Pambuk-Kelesey (Baumwollenschloss) genannt wird, liegen die Ruinen von Hierapolis auf dem kohlensauren Kalk, welchen die Quellen absetzten. Die Wässern kommen aus einem Kalkgebirge hinter der Stadt, sammeln sich erst in einem weiten Sumpfe und fliessen von hier aus in unzähligen kleinen Strömen, welche sehr schnell mit Kalk alles überziehen, womit sie in Berührung kommen. Sie fliessen anderwärts über steile Abhänge von 60—70 F. Höhe und wandeln diese Gegend in einen weissen versteinerten Wasserfall um. Nach Strabo leiteten die Einwohner der Stadt jene Wasser in ihre Gärten, wenn sie in kurzer Zeit eine steinerne Umzäunung bilden wollten, und der von der Ebene nach der Stadt führende Weg ist eine Strasse, ganz durch das Wasser gebildet.

Das Wasser ist merkwürdig durchsichtig, hat ein spec. Gew. = 1,00143 und ungefähr 44° C. Es enthält in 1 Liter 1,934 Grm. feste Bestandtheile, welche aus

Zweifach kohlensaurem	Kalk	1,368
" "	Natron	0,078
" "	Talkerde	0,041
Schwefelsaurem	Natron	0,341
"	Kalk	0,119
Schwefelsaurer	Magnesia	0,431
Phosphorsaurem	Kalk	0,012
Chlorcalcium		0,020
Kieselsäure		0,008
Kalk		Spur

bestehen. Die Incrustationen von blendender Weisse enthielten 8,2% kohlensaure Kalkerde, 1,2% Magnesia, phosphors. Kalk und Fluorcalcium und 0,1006% Kieselsäure.

In früheren Zeiten waren diese Quellen ausser zu Bädern auch von den Färbern zur Herstellung einer Purpurfarbe aus

einer gewissen Art Wurzeln angewendet. Jetzt ist die G
öde und verlassen, nur wenige Hütten eines elenden I
finden sich in der Nähe.

Die Thermen von Eski-Sheir, dem alten Dorylaeum, l
in einem Viertel dieser Stadt in einer Vertiefung von 80-
Quadratfuss eingefriedigt durch Steine und überdacht, w
eine Tiefe von 12 oder 15 F. haben soll. Aus mehren Qu
strömen die Wasser in diesen Behälter zusammen, welcher
den Griechen angelegt und vor einigen Jahren von den E
ausgebessert wurde. Die Stadt Eski-Sheir ist nicht ohne V
tigkeit und Europa bezieht von hier die grössten Mengen a
Meerschaums. Derselbe liegt gleichzeitig mit Bruchstücken
benachbarten Gebirge in einer Breccie, welche die ganze E
von Eski-Sheir bildet.

Das Wasser ist klar und durchsichtig und kalt, angen
von Geschmack. Kein Gas entweicht, noch bildet sich ein
satz selbst nach langer Zeit. Spec. Gew. = 1,[illegible]7. T
peratur = [illegible]° C. Es enthält 1 Liter desselben nur 0,[illegible] C
feste Bestandtheile, welche aus:

Zweifach kohlensaurem Natron	0,219
" " Kalk	0,078
Schwefelsaurem Natron	0,021
" Kalk	0,0[illegible]9
Kieselsäure	0,[illegible]8
Chlorcalcium	Spur

bestehen.

Die Thermen von Troja. Zwei von den sehr zahlrei
heissen Quellen, die in der Nähe der berühmten homeris
Stadt entspringen, zeigten gleiche Zusammensetzung. Ein I
Wasser enthielt 21,301 Grm. feste Bestandtheile, darin:

Chlornatrium	17,445
Chlorcalcium	2,5075
Kohlensaure Kalkerde	0,1225
Schwefels. Natron	0,0607
" Talkerde	0,054
Chlormagnesium	0,7031
Kieselsäure	0,06

nebst Spuren von Eisenchlorid und Brommagnesium.

Die Thermen von Mitylene. Auf diesem theilweis vu
nischen Eiland, dem alten Lesbos, giebt es mehre wa
Quellen, von denen zwei untersucht sind.

Die Quelle *Kelemyeh-Oulinjah,* nahe beim Dorfe Mityl

ist klar, fliesst, ohne Absatz zu hinterlassen, und hat eine Temperatur von 31° C. Ein Liter enthält 1,25 Grm. feste Bestandtheile, nämlich:

Zweifach kohlens. Kalk	0,2450
Schwefels. Natron	0,0375
„ Kalk	0,0330
Chlornatrium	0,6510
Chlorcalcium	0,0865
Chlormagnesium	0,1628
Kieselsäure	0,0150

Die Therme *Touzla* liegt ungefähr 6 Meilen nördlich vom Berle und ist mit Bädern versehen. Das Wasser ist trübe und bildet einen gelblichen Niederschlag, der aus der Verbindung einer organischen Säure mit Kalkerde besteht. Temperatur = 37,5° C. Spec. Gew. 1,0263. Sie ist reich an Salzen, denn 1 Liter Wasser enthält 34,52 Grm. feste Bestandtheile und zwar:

Chlornatrium	28,026
Chlorcalcium	2,007
Chlormagnesium	0,2023
Schwefels. Natron	1,4625
„ Kalk	1,300
„ Thonerde	0,0221
Kohlens. Eisenoxydul	0,0038
„ Kalk	0,0912

und geringe Quantitäten Brommagnesium.

Die *Thermen von Tiberias*, in einer Gegend, wo ringsum deutliche Merkmale vulkanischer Thätigkeit sichtbar sind, fliessen in türkische Bäder und von dort in den See, auf ihrem Wege einen gelblichen Bodensatz von quellsaurem Kalk hinterlassend. Ihre Temperatur ist ungefähr 39° C. Sie scheinen wenig von einander verschieden zu sein. In 1 Liter sind 23,54 Grm. fester Bestandtheile enthalten und zwar:

Chlornatrium	22,233
Chlorcalcium	0,7801
Chlormagnesium	0,1850
Kohlens. Kalkerde	0,0106
Schwefels. Natron	0,0620
„ Kalkerde	0,0386
„ Magnesia	0,0151
Kieselsäure	0,006

In Bezug auf die analytische Methode zur Ermittlung der bisher angeführten Resultate wich der Verf. nur darin vom gewöhnlichen Wege ab, dass er in der von der Kieselsäure abfiltirten salzsauren Lösung die Magnesia durch Kalkwasser von

den Alkalien trennte. Ob und wie er auf Gehalt an freier Kohlensäure untersucht habe, ist nicht angegeben.

Für den reichen Stickstoffgehalt mancher heissen Quellen, z. B. der von Salova, glaubt er eine andere Quelle als die atmosphärische Luft suchen zu müssen und kommt deshalb auf die Idee, dass der Stickstoff, frei oder gebunden, in grossen Mengen im Innern der Erde aufgespeichert sei.

Die Ursache für die Entstehung der Thermen Klein-Asiens sucht der Verf. in der vulkanischen Thätigkeit in nicht grosser Tiefe unter der Oberfläche, welche die zahlreichen Erdbeben, die Formationen im Lydischen (Katakekaumene-District), die Krater bei Koola u. s. w. hinlänglich beweisen.

XXIII.

Ueber ein Verfahren, die Gegenwart des Wassers in verschiedenen Substanzen nachzuweisen, und über die Entwässerung des Alkohols.

Von

A. Gorgeu.

(*Compt. rend. XXXIII.*, 690.)

Man kann die Gegenwart des Wassers in den Alkoholen und den Aethern leicht nachweisen, wenn man sie mit Benzin*) vermischt; enthalten sie Wasser, so trüben sie dasselbe, sind sie wasserfrei, so vermischen sie sich mit ihm ohne Trübung.

Die einzige nothwendige Bedingung ist, um Wasser in einer Flüssigkeit aufzusuchen, dass sie in Benzin löslich sein muss. Um die Gegenwart von Wasser in einer Flüssigkeit, in Alkohol z. B., nachzuweisen, genügt es einen einzigen Tropfen davon in 3—4 C.C. Benzin zu bringen. Wenn der Tropfen auf den Boden der Röhre fällt, ohne die Flüssigkeit zu trüben, so enthält der

---

*) Seit einiger Zeit kommt Benzin, aus Steinkohlentheeröl gewonnen, im Handel vor.

Alkohol mehr als ein Drittel Wasser. Um sich zu überzeugen, dass der Alkohol zu viel Wasser enthält, um eine Trübung zu erzeugen, genügt es, absoluten Alkohol einer kleinen Menge von Flüssigkeit zuzusetzen, und den Versuch zu erneuern. Sobald eine Trübung unter Ausscheidung von Tröpfchen entsteht, wird man gewiss sein können, dass der Gehalt des Alkohols zwischen 65 und 98 Centesimal-Graden liegt. Bildet sich nur eine Wolke, so enthält die zu prüfende Flüssigkeit höchstens 7 Hundertel Wasser. In diesem Falle kann die Trübung durch einen Zusatz von Alkohol zum Verschwinden gebracht werden, der um so grösser sein muss, je wässriger der Alkohol ist. Der Versuch geschieht mittelst mit Wasser gesättigten Benzins, in kleinen, kurzen, trocknen Probirgläschen, von ohngefähr 12 Millimeter Durchmesser.

Wenn der Versuch mit Aether gemacht wird, ist dem Benzin das Terpentinöl vorzuziehen, welches den Vortheil hat, eine beständige Trübung hervorzubringen. Man wendet diese letztere Flüssigkeit nicht an, um Wasser in den Alkoholen aufzusuchen, weil es weniger empfindlich ist als das Benzin, denn ein Alkohol von 98 Grad trübt es nicht mehr.

Nach dem angegebenen Verfahren kann man leicht 7 bis 8 Tausendtel Wasser in einem Alkohol, und 3 bis 4 Tausendtel in einem Aether auffinden.

Jede Substanz, welche sowohl in der zu prüfenden Flüssigkeit (Alkohol, Aether u. s. w.), als auch in der, welche zur Auffindung des Wassers dient (Benzin, Terpentinöl u. s. w.) dient, auflöslich ist, verändert die Empfindlichkeit des Verfahrens nicht, das hingegen unanwendbar ist, wenn eine der ersten Flüssigkeiten eine in letzteren unlösliche Substanz in Auflösung enthält.

Die Eigenschaft des wässrigen Aethers, das Terpentinöl zu trüben, kann zur Aufsuchung von hygroskopischem Wasser in Salzen angewendet werden. Es genügt, sie einige Augenblicke mit wasserfreiem Aether in Berührung zu lassen, und alsdann zu versuchen, ob er das Terpentinöl trübt.

Dieses Verfahren kann nicht befolgt werden bei in Terpentinöl unlöslichen, in Aether aber löslichen Substanzen, oder bei Salzen, welche durch letzteren entwässert werden, z. B. bei sehr verwitternden Salzen, wie dem krystallisirten phosphorsauren, kohlensauren und schwefelsauren Natron.

Dieses Verfahren kann angewendet werden zur Aufsuchung des mechanisch eingeschlossenen Wassers, was in den wenig efflorescirenden krystallisirten Salzen vorkommen kann, wie in den Sulfaten des Kupfers und des Mangans, und denen, die an der Luft veränderlich sind, wie Chlorbarium, oxalsaures Ammoniak u. s. f. Der Aether ist bei diesen Untersuchungen dem Alkohol vorzuziehen, weil damit kleinere Mengen von Wasser nachgewiesen werden können, und der Alkohol mehr Salze auflöst und entwässert, als der Aether.

Wegen der Unlöslichkeit des Wassers im Benzin habe ich darin Krystalle zerfliesslicher Salze unversehrt aufbewahren können, wie die des Chlorcalcium und des Kupferchlorids; auch verwitternde Salze, wie schwefelsaures, phosphorsaures und kohlensaures Natron, und Salze, welche sich an der Luft oxydiren, wie schwefelsaures Eisenoxydul, habe ich auf solche Weise aufbewahrt. Um sie in Benzin aufzubewahren, werden sie vorher zwischen Filterpapier gut getrocknet oder mit einem feinen Tuche abgewischt. Die Krystalle, welche lange Zeit mit Benzin in Berührung gelassen wurden, verlieren, wenn sie einige Zeit einem etwas lebhaften Luftstrom ausgesetzt werden, allen Geruch und haben in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften keine Veränderung erlitten.

Ueber die Concentration des Alkohols.

Das kohlensaure Natron concentrirt einen Alkohol von 84 Grad nicht. Der gebrannte Gyps entzieht dem gewöhnlichen Alkohol schwierig das Wasser und lässt bei einer Temperatur von 120 Grad, welche nöthig ist, um ihn vom imprägnirten Alkohol zu befreien, einen Theil des absorbirten Wassers wieder verflüchtigen. Das kohlensaure Kali kann viel vortheilhafter zur Concentration des schwachen Alkohols benutzt werden; die Entwässerung eines 95-grädigen Alkohols ist aber sehr schwierig. Kalkpulver, mehrere Stunden lang mit 84-grädigem Alkohol in Berührung gelassen, erhöht wenig seinen Gehalt.

Das einzige Mittel, den Alkohol vollständig zu rectificiren, besteht darin, ihn mit kleinen Kalkstücken 16 bis 20 Stunden in Berührung zu lassen, und ihn dann aus einem Chlorcalciumbade, in dem man zuletzt die Temperatur auf 130 Grad erhöhen kann, zu destilliren.

Die Destillation darf nicht über freiem Feuer geschehen; sie dauert dann länger und die letzten Antheile erscheinen, wegen der hohen Temperatur, verändert.

Durch eine einzige Rectification eines Alkohols von 85,6° über $^4/_5$ seines Gewichts Kalk kann man 77 p. C. Alkohol von 99,7° erhalten. Durch zwei Rectificationen, die eine über $^4/_5$ seines Gewichts Kalk, die andere über sein gleiches Gewicht Kalk, können 70 p. C. absoluter Alkohol erhalten werden.

Ein Alkohol von 92,5° lieferte durch eine einzige Rectification über ein gleiches Gewicht Kalk 87 p. C. eines Alkohols zwischen 99,5 bis 100°. Um 87 p. C. absoluten Alkohol zu erhalten, sind zwei Rectificationen nöthig, die erste über $^3/_5$, die zweite über $^3/_4$ Aetzkalk.

Gewöhnlicher Aether, 16 Stunden mit dem anderthalbfachen Gewicht Kalk in Berührung gelassen und dann mit Vorsicht aus dem Wasserbade destillirt, gab 93,5 p. C. wasserfreien Aether.

XXIV.

Ueber die Erzeugung des Chloroforms mittelst Chlorkalk und Terpentinöl.

Von

J. Chautard.

(*Compt. rend. XXXIII*, 671.)

Werden in einer Retorte 600 Theile Wasser, 200 Chlorkalk und 25 Theile Terpentinöl der Destillation unterworfen, so zeigt sich eine sehr heftige Reaction und gleichzeitig ein ziemlich angenehmer, ätherischer Geruch. Es entwickelt sich eine grosse Menge Kohlensäure, welche die Masse aufbläht und zur Anwendung geräumiger Gefässe nöthigt. Sobald das Aufblähen beginnt, wird die Retorte vom Feuer entfernt, die Operation geht gut und von selbst bis zu Ende von Statten. In der Vorlage befinden sich oft drei Lagen: die erste ist Terpentinöl, welches der Einwirkung entgangen zu sein scheint; die unterste ist eine wie Chloroform riechende Flüssigkeit; die mittlere besteht aus Wasser, was eine beträchtliche Menge des vorhergehenden Products

in Auflösung hält. Letzteres wird durch eine Pipette entfernt und im Wasserbade rectificirt. Zwei- oder dreimaliges Behandeln mit Chlorcalcium und fractionirte Destillationen genügen, um es vollkommen rein zu erhalten.

Das so erhaltene Product zeigte vollkommen die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Chloroforms der Methylreihe.

Es ist eine vollkommen farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, von sehr süssem Geschmack und sehr angenehmen Geruch, schwerer als Wasser, in welchem es sich bemerklich löst, und ihm die beiden vorhergehenden Eigenschaften ertheilt. Es kocht bei 68 Grad.

Die Analyse dieses Körpers gab mir folgende Zusammensetzung:

$$C = 10{,}47,\ H = 1{,}08 \text{ und } Cl = 88{,}59.$$

Die Berechnung giebt:

$$C = 10{,}05,\ H = 0{,}84 \text{ und } Cl = 89{,}11.$$

Ich glaube den erhaltenen, geringen Ueberschuss von Kohlenstoff und Wasserstoff einer kleinen Menge von Kohlenwasserstoff zuschreiben zu müssen, welcher das Chloroform hartnäckig begleitet; man könnte ihn vielleicht durch eine Destillation über Schwefelsäure entfernen. Diese Bemerkung würde zugleich Rechenschaft über die Differenz der wenigen Grade ablegen, welche zwischen dem Siedepunkt dieses Körpers und dem für das Chloroform angenommenen stattfindet.

Ich zweifle nicht, dass durch Abänderung obigen Verfahrens, was Gegenstand meiner jetzigen Beschäftigung ist, das Chloroform ziemlich vortheilhaft erhalten werden kann, so dass dieses Verfahren das jetzt gewöhnliche ersetzen möchte.

XXV.

Notizen.

1) *Krystallisirtes Cadmiumoxyd.*

(Aus einer brieflichen Mittheilung des Herrn Dr. Werther in Berlin.)

Sie erinnern sich, dass wir bei meiner letzten Anwesenheit in Leipzig von den vortrefflichen Krystallen des Cadmiumoxyds

sprochen, in deren Besitz Herr Prof. Bunsen nach einer Mittheilung Ihrerseits ist. Ich erwiderte Ihnen damals, dass ich im Jahre 1848 von Herrn Hütten-Inspector Menzel ebenfalls mit einer Druse recht schön krystallisirten Cadmiumoxyds beschenkt sei und dass ich auch einige Versuche damit angestellt habe.

Sie wissen, dass jene Krystalle sich in den Rissen schadhafter Destillationsgefässe des Zinkes bilden und daher kommt es, dass die in meinem Besitz befindliche Druse an der einen Seite eine gelbliche bröckliche Masse mit Quarzbruchstücken — von der Muffel herrührend — einschliesst. Die Krystalle sind alle schwarzbraun und glänzend, in der Grösse sehr verschieden von ein Paar Linien Länge bis zur mikroskopischen Erkennbarkeit. Neben den gut ausgebildeten Krystallen ist eine compacte Masse, ebenfalls von schwarzbrauner Farbe, aber muschlig im Bruch und auf der Oberfläche durchaus übersäet mit ganz kleinen nur vermittelst starker Vergrösserung erkennbaren Krystallen. Von dieser Masse, die wie geschmolzenes Cadmiumoxyd aussieht, habe ich etwas der chemischen Analyse unterworfen und gefunden, dass sie aus ganz reinem Cadmiumoxyd besteht. Wider Erwarten fand ich auch nicht eine Spur Zinkoxyd darin.

Die Analyse wurde mittelst Schwefelwasserstoffgas ausgeführt.

Unter den grössern Krystallen befanden sich einige so glücklich aufgewachsen, dass ich wenigstens eine goniometrische Messung, die zur Entscheidung über das System hinreichend war, anstellen konnte.

Unter den deutlich oktaëdrischen Krystallen bemerkte ich nämlich ein Paar, welche eine vierflächige Zuspitzung der Oktaëderecke, auf den Flächen des Oktaëders gerade aufgesetzt, hatten, und es schien beim ersten Anblick die Combination eines stumpfern mit einem spitzern Oktaëder zu sein. Die Messung aber, welche an andern einfachen Oktaëdern die Neigung der in den Ecken gegenüberliegenden Flächen = 70° 30′ und den Kantenwinkel der Oktaëderfläche = 109° 15′ auswies, überzeugte mich, dass ich an dem ersten Paar Oktaëdern Leucitoëderflächen gesehen hatte. Später sah ich auch bei genauerer Besichtigung andere Oktaëder mit Würfel- und Dodekaëderflächen.

Drei Versuche habe ich noch mit so reinen Stücken, als

sie mir zu Gebote standen, angestellt, um das spec. Gewicht zu ermitteln. Dasselbe fand ich = 8,1108, an einem Stücke von 3,366 Grm., welches aus lauter Krystallen bestand. Indessen mit der Loupe konnte ich einige gelbe Punkte daran erkennen, und es ist möglich, dass mit noch reinern Stücken das spec. Gew. ein wenig höher ausfallen wird.

Die theoretischen Betrachtungen, welche sich an die Krystallform dieses Oxydes knüpfen lassen, über die atomistische Zusammensetzung dieser einzigen Oxydationsstufe des Cadmiums, über das Eintreten desselben in Verbindungen, durch deren Krystallform dem Cadmiumoxyd seine Stelle neben andern bekannten isomorphen oktaëdrischen Oxyden anzuweisen wäre, sind bis jetzt durch das Experiment noch gar nicht unterstützt.

---

2) *Zusatz zu meiner Abhandlung „Ueber den polymeren Isomorphismus in der organischen Chemie.“*

Von Prof. Dr. Rud. Wagner
in Nürnberg.

Als ich die erwähnte Abhandlung (s. d. Journal LIII. p. 440) schrieb, hatte ich die Arbeit Landolt's über das Stibmethyl*) noch nicht studirt, obgleich dieselbe schon erschienen war. In dieser Abhandlung sind aber Resultate enthalten, welche sich den in meinem Aufsatze „Ueber die polymere Isomorphie“ enthaltenen Thatsachen annähern. Landolt erhielt nämlich das merkwürdige Resultat, dass das *schwefelsaure Methyliumoxyd*

$$SbC_8H_{12}O, SO_3 = St \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix} \right\} O, SO_3$$

isomorph sei mit dem schwefelsauren Kali. Wir haben also eine Isomorphie von K mit ($Sb, 4C_2H_3$). Dieses Beispiel ist ohne Zweifel noch von grösserem Interesse, als die von Hofmann citirten, bezüglich der Ammoniakbasen.

*) D. Journ. LII. p. 388.

---

3) *Nachträgliche Bemerkung zur Analyse des Pimelits von W. Bär, im vorigen Hefte p. 49.*

Die quantitative Scheidung der Talkerde von der Thonerde ist bekanntlich, wenn erstere in beträchtlicher Menge neben letzterer vorkommt, sehr schwierig zu bewerkstelligen, indem diese, selbst wenn auch eine sehr bedeutende Menge von Ammoniaksalzen zugegen ist, dennoch theilweise mit der Thonerde auf Zusatz von kaustischem Ammoniak niederfällt. Nach der Versicherung Scheerer's, der vielfach Analysen dieser Art ausgeführt hat, ist es durch keine der bis jetzt gebräuchlichen Methoden möglich, eine vollkommen genaue Trennung beider Erden zu bewirken. Deshalb schlug ich, nachdem die Kieselsäure unlöslich gemacht und abgeschieden worden war, Eisenoxyd und Thonerde durch Ammoniak nieder und trennte letztere von ersterem, so wie auch von der gleichzeitig mit niedergerissenen Talkerde, da ja jetzt die für die Trennung beider Erden günstige Bedingung, wenig Talkerde neben viel Thonerde, herbeigeführt worden war, durch kaustisches Kali, wo die Talkerde neben dem Eisenoxyd, von dem sie später getrennt wurde, zurückblieb. Die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Auflösung der Thonerde wurde längere Zeit hindurch mit chlorsaurem Kali erwärmt, um vielleicht vorhandene organische Substanz, die die Fällung der Thonerde theilweise verhindert, zu zerstören und dann mit Ammoniak die Thonerde wieder niedergeschlagen. Das Nickeloxydul wurde mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln durch Schwefelammonium gefällt und das Schwefelnickel wieder in Nickeloxydul umgewandelt. Zuletzt wurde die Talkerde auf die gewöhnliche Art durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gewonnen.

---

4) *Prüfung des angeblichen Chlorits aus der Grafschaft Chester in Pensylvanien in optischer Beziehung und vor dem Löthrohr.*

Von W. P. Blake.

(*Sillim. Americ. Journ. Vol. XII. p.* 339).

Dieses Mineral kommt 3 Meilen südlich von West-Chester im Serpentin gleichzeitig mit Magnesia vor und zwar in unregel-

mässig begrenzten Platten, manchmal drei Zoll breit, und in gleichseitig dreieckigen Platten, deren Spaltbarkeit vollkommen parallel mit den breiten Flächen des Krystalls ist, aber nicht so vollkommen als im Glimmer von Monroe N. Y., dem die Krystalle sehr ähnlich sind. Sie haben auch, wiewohl etwas geringer als der Glimmer, Biegsamkeit und Elasticität. Ihre Farbe ist schön smaragdgrün, das spec. Gew. = 2,784 und vielleicht etwas höher, ihre Härte = 2 — 2,25 (nach Mohs.) Sie sind optisch zweiachsig und zwar betrug an zwei verschiedenen Stücken (a und b) der Winkel zwischen den optischen Achsen in dem einen Stück a 84° 30′ und im andern b 85° 59′. Die Ebene der Achsen ist senkrecht auf die Spaltungsflächen und rechtwinklich mit der Basis des Dreiecks. Der der letztern gegenüberliegende Winkel der Krystallplatte war gleich mit b und die Ebene dieser Achsen bildete ungefähr einen Winkel von 60° mit der Ebene der andern, oder sie war rechtwinklich auf einer der Seiten des Dreiecks. In a waren also zwei Systeme optischer Achsen und folglich giebt es wahrscheinlich in den meisten Krystallen jenes Fundortes eine Zusammensetzungslinie.

Andrerseits sind die optischen Achsen nicht gleich zu der Spaltungsfläche geneigt oder zu einer darauf Senkrechten (Normale nach Biot). In a betrug die Neigung ungefähr 50° und 34°, in b 58° 13′ und 27° 40′. Demgemäss muss das Mineral zu einem Krystallsystem mit 3 ungleichen Achsen gehören und kann nicht zu den Species Chlorit oder Ripidolith gerechnet werden. Der Ala-Chlorit ist nach Biot einachsig.

Es ist bemerkenswerth, dass dieses unzweifelhaft klinometrische Mineral mit so besonders grossen Winkeln zwischen den optischen Achsen in dreieckigen Tafeln vorkommt, die dem Glimmer von Monroe N. Y. so sehr gleichen, dessen zweiachsiger Character schwer zu bestimmen ist und der daher von einigen Mineralogen zum rhomboëdrischen System gerechnet wird. Wahrscheinlich ist in beiden Fällen die Krystallform ein schiefes rhombisches Prisma mit Abstumpfung der scharfen Kanten.

Vor dem Löthrohr verhält sich das Mineral folgendermaassen:

In der Platinzange sinkt es zusammen, wird undurchsichtig und weiss, zeigt Spuren von Schmelzung an den Ecken. Auf Kohle ebenso. Im offenen Glasrohr giebt es Wasser ab und ein weisser Ring bildet sich nahe über der stark erhitzten Probe.

...ium löst es sich unter Aufbrausen in der oxydirenden Flamme. ...heisse Glas ist rothbraun, erkaltet grün. In der reducirenden ...amme ist die Farbe des heissen Glases nicht so dunkel und ...geht durch Olivengrün beim Erkalten in schönes Smaragdgrün ...ber. In Phosphorsalz löst es sich in der oxydirenden Flamme ...nicht auf, indem ein Scelett von Bruchstücken übrig bleibt; das ...heisse Glas ist gelblich roth, erkaltet blassgrün; in der reducirenden Flamme verschwindet das Scelett und die heisse Perle ...ist braun; erkaltet wird sie opalisirend und grün.

Die Bestandtheile des Minerals sind Wasser, Kieselsäure, Chromoxyd, Eisenoxyd. Eine Analyse davon wird jetzt angestellt. Es unterscheidet sich von Chlorit in der Härte, der Elasticität und durch die Anwesenheit des Chroms.

Blake schlägt für dieses Mineral den Namen *Klinochlore* vor mit Bezug auf seine dem Chlorit ähnliche grüne Farbe und den grossen Abstand der optischen Achsen.

---

6) *Ueber den Houghite des Prof. Shepard.*

Von Johnson.

(*Sillim. Americ. Journ. XII.*, 361.)

Prof. Shepard hat in den Berichten über die Versammlung der amerikan. Gesellsch. z. Beförd. d. Wissensch. zu Albany (Aug. 1851) eine Notiz über ein Mineral gegeben, welches er *Houghite* nennt. Dieses kommt in kleinen Knollen vor, die gewöhnlich aussen weiss, innen dunkel grau sind. Johnson hat es untersucht und fand, dass die weissen Parthien Kohlensäure enthielten, die grauen nicht, und dass das ganze Mineral mit kleinen Körnern von Spinell und Phlogopit durchsetzt war. Bei einem spätern Besuche am Fundort (Nähe der Stadt Somerville, Bezirk St. Lawrence N. Y.) fanden sich Stücken von ¼ Zoll im Durchmesser, welche deutlich die Gestalt eines Oktaëders und Uebergänge aus dem amorphen Houghite in den regelmässigen Spinell zeigten. Es war das Mineral in einem weissen krystallinischen Kalkstein eingelagert und von verschieden zusammengesetztem Dolomit, braunem und grünem Skapolith, Phlogopit, Graphit, Spinell und einer krystallisirten gelben Serpentinpseudomorphose (?) begleitet.

Die Zusammensetzung konnte zufolge der innigen fremd-tigen Beimengungen nicht sehr scharf ermittelt werden. N Abzug der Kieselsäure, die sich oft in gallertartigem Zusta ausschied und des Spinells, waren die Bestandtheile des Mi rals in 100 Theilen

Thonerde	23,867
Magnesia	43,839
Wasser	26,452
Kohlensäure	5,833

Ohne Rücksicht auf Wasser und Kohlensäure würde d das Mineral aus:

35,185 p. C. Thonerde,
64,842 p. C. Magnesia

bestehen. Hieraus lässt sich kein einfaches Aequivalentverh niss berechnen und es muss daher einer neuen Analyse, reinerem Material angestellt, die Entscheidung anheimgest werden. Dem Anschein nach ist es wahrscheinlich ein Zer tzungsproduct des Spinells, vielleicht auch des Serpentins Dolomits, in welchem sich die in der Sammlung des Dr. Hou befindlichen oktaëdrischen Stücke eingelagert finden, und es darf nicht der gezwungenen Deutung über die gleichzeitige dung desselben mit dem Spinell, wie sie Johnson versucht

Anmerkung über die wahrscheinliche Identität des Hougl und Völknerit.

Dana bemerkt, dass nach Johnsons Analysen der Houg in seiner Zusammensetzung sich dem Völknerit*) nähere nach Abzug der Kohlensäure als identisch mit letzterem betrac werden könne. Er vermuthet, dass Johnson durch das Tro nen bei zu hoher Temperatur Wasser aus der Constitution Minerals ausgetrieben habe. Nach Hermann's Analysen das Sauerstoff-Verhältniss der Thonerde: Magnesia im Völkn = 1 : 2, im Houghite nach Johnson = 1 : $1\frac{1}{2}$. Auch Da hält das Mineral für ein Zersetzungsproduct des Spinells, d gleichen er schon mehr gesehen habe. In der That brau man nur an die schönen in grösseren Oktaëdern auftreten Pseudomorphosen nach Pleonast zu erinnern, welche aus d Monzonithal jedem Mineralogen bekannt sind.

*) S. d. Journ. XL, 12.

Ueber die Aschenbestandtheile und Destillationsproducte der Braun- und Steinkohlen

von Kremers (Poggend. Ann. 1851, 9) eine Untersuchung ngeführt worden. Dieselbe bestätigt, dass selbst solche Kohlen, welchen noch deutliche Pflanzenzellen wahrgenommen werden nnen, die unorganischen Bestandtheile, welche zur Zeit der blagerung in ihnen vorhanden waren, nicht mehr enthalten, und ss dieselben durch andere ersetzt sind. So konnten z. B. um Spuren von Phosphorsäure in ihnen gefunden werden, Alalien fanden sich nur in sehr geringer Menge. Die unorganischen Bestandtheile der Asche schienen zum grössten Theil von ner Beimengung des Schieferthons herzurühren, welcher die ohlen umgiebt; sie sind daher in allen Stein- und Braunkohlen rselben. Die Producte der trocknen Destillation von Braunnd Steinkohlen anlangend, so fand der Verf. bestätigt, dass stere (auch die der erdigen) eine durch Essigsäure bewirkte ure, letztere eine ammoniakalische Reaction zeigen. In den estillationsproducten der Steinkohle konnte weder freie noch an mmoniak gebundene Essigsäure nachgewiesen werden. Die der raunkohlen enthielten dieselbe in geringer Menge, doch rührte e saure Reaction zum Theil von Schwefelwasserstoff her. ebergänge zwischen Braunkohlen und Steinkohlen konnten in eser Beziehung nicht aufgefunden werden. Von dem Ammoniak er Kohlen ist ein Theil schon fertig gebildet in denselben entalten, wie durch Destillation des wässrigen Auszugs von Steinohlen mit Natronlauge sich ergab. Das mit Salzsäure versetzte estillat gab Salmiak. Wahrscheinlich enthalten die Kohlen das mmoniak als schwefelsaures.

XXVI.

Preisaufgaben.

(Journ. de pharm. et de chim. XX, Decbr. 1851, 411.)

I.

Die „*Société de pharmacie* zu Paris" wird im Jahre 1853 inen Preis von 1,500 Francs dem Verfasser einer Abhandlung nerkennen, welche folgende zwei Fragen löst:

„Giebt es Weinsteine, welche die Traubensäure be
gebildet enthalten? Unter welchen Umständen k
die Weinsäure in Traubensäure verwandelt werde

Die Traubensäure wurde von Kestner zu Thann bei
Weinsäurefabrication gefunden. 1819 zeigte John, dass
diese Säure von allen bekannten Säuren unterscheide. Z
Jahre später bewiesen Gay-Lussac und Walchner in e
gemeinschaftlichen Abhandlung, dass sie mit der Weinsäure
mer sei.

Beide Säuren haben denselben Ursprung. Die Weins
wird aus dem Weinstein gewonnen; ebenso wurde die Traub
säure bei einer Bearbeitung des Weinsteins erhalten. Die bei
Säuren besitzen genau dieselbe Zusammensetzung und die Id
tität erstreckt sich bis auf ihre Salze. Sie sind also isom
Körper, die gleich in ihrer Zusammensetzung, verschieden
ihren Eigenschaften sind. Dieselben Elemente sind verei
um zwei verschiedene Verbindungen zu bilden. Die Circu
Polarisation bestätigte diese Thatsache, denn, während die W
säure ein Drehungsvermögen nach rechts besitzt, entbehrt
Traubensäure das Rotationsvermögen. Pasteur, welcher ti
in ihre Constitution eindrang, zeigte ferner, dass die Traub
säure selbst aus zwei verschiedenen Säuren bestehe, näm
aus der Dextroracemsäure, welche mit der Weinsäure über
stimmt, und aus der Laevoracemsäure, welche sich beson
durch ihre Drehung nach links auszeichnet; durch das Ve
schen gleicher Mengen dieser beiden entgegengesetzt drehen
Säuren entsteht die sich im neutralen Rotationszustand bef
liche Traubensäure.

Die Traubensäure ist nur einmal und zufällig erhalten w
den. Seit ihrer Entdeckung von Kestner ist sie von Nien
dem wieder gefunden und dargestellt worden. Sie ist einer
bekannten isomeren Körper, welcher das grösste Interesse
bietet.

Es ist wichtig zu untersuchen, ob diese Säure in gewi
Weinsteinen bereits fertig gebildet vorkommt, ob die Local
wo die Traubensäure sich entwickelt hat, ob die Umstände
der Weinbereitung Einfluss auf ihre Bildung haben. Man
es nur erfahren können, wenn man sich Weinsteine von
verschiedenen Orten kommen lässt, und sie der Analyse un

...rt. Diese wird übrigens nicht viel Zeit erfordern, denn die ...ung des Rotationsvermögens der Weinsteine wied sofort ge...ten Aufschluss geben.

... Es wäre auch möglich, dass die von Kestner erhaltene ...bensäure in dem Weinstein, dessen er sich bediente, nicht ...istirt habe, sondern dass sie durch irgend einen Umstand ...i der Fabrication, der der Beobachtung entgangen ist, gebildet ...den wäre. Die Umwandlung der Weinsäure in Traubensäure ...t sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich, und man hat bereits ...Beispiel einer analogen Umwandlung in einem Versuche ...steur's, welcher die Laevoracemsäure eine Rotation nach ...chts annehmen sah, als er traubensauren Kalk in Chlorwasser...säure auflöste.

... Die Bewerber haben die Umstände des Uebergangs der ...bensäure in die Weinsäure zu untersuchen.

... Die Abhandlungen müssen in französischer oder lateinischer ...che geschrieben und versiegelt und portofrei, vor dem 1. Juli ..., an „*Mr. Soubeiran, secrétaire géneral de la Société de ...macie, rue de l'Arbalete, 21, à Paris,*“ eingesandt werden.

II.

... Die Früchte des Kreuzdorns (*rhamnus catharticus*) haben ... sehr ausgezeichnete purgirende Eigenschaft. Funfzehn bis ...nzig dieser kleinen Früchte genügen, um heftig zu purgiren, ...rend eine Unze des Kreuzdornsyrups (*sirop de nerprun*), ...cher zwei Drittel seines Gewichts an Saft enthält, nur eine ...ige Purgation bewirkt. Dieses Resultat lässt nicht zweifeln, ... der purgirende Stoff reichlicher im Mark der Frucht, als ... Saft enthalten sei.

... Obgleich der Kreuzdorn eines unserer besten Purgirmittel ...ert, so hat er doch wenig die Aufmerksamkeit der Chemiker ... sich gelenkt. Das, was wir über seine Zusammensetzung ...sen, beschränkt sich auf eine Abhandlung von Dubuc in ...uen, welcher sich mehr mit den pharmaceutischen Zubereitun...n beschäftigte, und auf eine andere Abhandlung von Vogel, ...m Vater, in welcher derselbe specieller den Farbstoff des ...tes untersucht hat. Neuerdings hat Fleury von Corbeil mit ...m Namen „Rhamnin“ einen gelblichen Stoff bezeichnet, welchen

er aus dem Mark der Früchte durch Auskochen mit Wasser
hielt.

Vorzüglich wird es beim chemischen Studium des Kre
dorns von Interesse sein, das purgirende Princip aufzusucl
Ist dieses vielleicht eine harzige Substanz, wie eine Beobacht
von Dubuc anzuzeigen scheint, oder ist es das Rhamnin
Fleury?

Würde es eine krystallisirte Substanz sein, die derjeni
ähnlich ist, welche Preisser aus den Früchten von *Rham*
infectorius oder den persischen Beeren der Färber erhal
hat? Oder ist es eine ganz andere noch nicht bekannte Substa

Ebenso ist es von Interesse, den färbenden Stoff oder
färbenden Stoffe der Frucht zu untersuchen. Sie müssen
denen, welche in den persischen Beeren vorkommen anal
wenn nicht identisch sein. Nach Preisser ist er in rein
Zustande ein weisser Körper, welcher durch allmähliche U
wandlungen in Gelb, Grün und in Purpurfarbe übergeht. N
Kane giebt es zwei verschiedene Körper, das Chrysorham
von goldgelber Farbe, unlöslich in kaltem Wasser, löslich
Alkohol und in Aether, und das Xanthorhamnin, von oliv
gelber Farbe, löslich in Wasser und in Alkohol und unlösl
in Aether. Letzteres würde sich durch Aufnahme von Sau
stoff aus dem ersten färbenden Stoff bilden; es ist derjen
Stoff, welcher durch die Einwirkung von Säuren eine Purp
farbe annimmt.

Bei einem neuen Studium dieser, eben so für die theo
tische als für die angewandte Chemie interessanten Körper, w
nachzuforschen, ob (wie es die von Fleury und Preiss
gemachten Beobachtungen vermuthen lassen) der färbende S
nicht mit dem purgirenden Princip ein und dieselbe Substanz

Die „*Société de pharmacie*“ wird im Jahre 1853 ei
Preis von 1,000 Francs der besten Analyse über die Früc
des Kreuzdorns zuerkennen. Die Verfasser müssen ihrer A
handlung eine Probe der Stoffe, welche sie abgeschieden hab
beifügen.

Die Abhandlungen müssen in französischer oder lateinisc
Sprache geschrieben und, vor dem ersten Juli 1853, an „
Soubeiran, secrétaire général de la Société de pharmac
l'Arbalète, 21, à Paris“ eingesandt werden.

XXVII.

[A]us einer am 10. Decbr. 1851 und 7. Jan. [1]852 der naturforschenden Gesellschaft von Basel gemachten Mittheilung.

Von

C. F. Schoenbein.

I.

[Ueb]er den im Eisenoxyd und in der Untersalpetersäure enthaltenen erregten Sauerstoff.

[Den] Sauerstoff, sei er frei oder gebunden, welcher das Ver[mö]gen hat, schon in der Kälte und Dunkelheit frische Guajak[tinc]tur zu bläuen, Indigolösung zu zerstören, Wasserstoff dem [Schwefelw]asserstoff ... [Ph]osphorwasserstoff ... [Ele]thion zu entziehen, Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden [u.] s. w., nenne ich erregt oder ozonisirt und bezeichne ihn mit [$\dot{O}$] um ihn von freiem oder gebundenem Sauerstoff zu unter[sche]iden, der die genannten Oxydationswirkungen nicht hervor[br]ingt und dem ich das gewöhnliche Zeichen O gebe.

Im Nachstehenden soll gezeigt werden, dass das Eisenoxyd [=] $2FeO + \dot{O}$ und die Untersalpetersäure oder das Stickstoff[sup]eroxyd, wie ich diese Verbindung lieber nennen möchte [=] $NO_2 + 2\dot{O}$, also das Erstere ozonisirtes Eisenoxydul, letz[tere]s ozonisirtes Stickstoffoxyd sei.

1. Eisenoxyd. Weder im wasserfreien Zustande, noch [als] Hydrat bringt das Eisenoxyd die erwähnten Oxydationswir[kun]gen hervor, und es unterscheidet sich dasselbe hierdurch [vo]n $MnO + \mathring{O}$, $PbO + \mathring{O}$ u. s. w, welche bekanntlich die [Gua]jaktinctur bläuen u. s. w.

Anders ist das Verhalten des in einer Säure (z. B. Salz[sä]ure) gelösten Eisenoxydes: in diesem Zustande wirkt es wie [fre]ies $\mathring{O}$ oder wie $PbO + \mathring{O}$ u. s. w., bläuet die Guajaktinc-

tur, zerstört Indigolösung, scheidet Jod aus dem Jodkalium a
entzieht dem Hydrothion Wasserstoff u. s. w., wobei das Ox
in Oxydul verwandelt wird.

Bekannt ist ferner, dass manche einfache Körper, z.
Phosphor, Zink, Eisen, ja selbst Silber, in Berührung mit E
senoxydsalzen oxydirt, und die letztern in Oxydulsalze überg
führt werden.

Das oxydirende Vermögen von HO_2, PbO_2, CrO_3 u. s.
sucht man gewöhnlich durch die Annahme zu erklären,
ein Theil des in diesen Verbindungen enthaltenen Sauersto
nur locker an das Radikal gebunden sei, und wird diese A
nahme hauptsächlich auf die Thatsache gestützt, dass aus Pb
u. s. w. ein Theil des Sauerstoffes mit Hülfe der Wärme me
oder minder leicht entbunden werden könne.

Das Eisenoxyd zeigt aber, dass der erregte Zustand d
Sauerstoffes recht gut verträglich ist mit einer grossen Innigk
seiner chemischen Vergesellschaftung, oder dass der Grad d
chemischen Erregtheit dieses Elementes in keinem Verhältni
steht zu dem Grade der Leichtigkeit, mit dem es aus ei
Verbindung durch die Wärme abgetrennt werden kann.

Das Eisenoxyd vermag die höchsten Hitzgrade auszuhalt
ohne sein drittes Sauerstoffaequivalent zu verlieren.

Die Unabhängigkeit der chemischen Wirksamkeit des Sau
stoffes von seinem sogenannten mehr oder weniger Gebunde
sein, geht übrigens schon aus der einfachen Thatsache herv
dass derselbe gänzlich frei sein kann, ohne desshalb eine cl
mische Verbindung mit Materien einzugehen, mit welchen g
bundener Sauerstoff so leicht sich vereinigt. Welcher Sauers
kann aber weniger gebunden sein, als der isolirte? Wären
gewöhnlichen Vorstellungen richtig, so müsste auch noch
locker und in irgend einer Weise chemisch vergesellschaft
Sauerstoff weniger leicht oxydiren, als dies der freie thut.

2. *Stickstoffsuperoxyd.* Zu den merkwürdigsten Körp
der Chemie gehört sicherlich das Stickstoffoxyd (NO_2), insof
dasselbe die oxydirbarste aller bis jetzt bekannt geworden
Materien ist und schon in der Kälte mit gewöhnlichem Sau
stoffgas augenblicklich zu Stickstoffsuperoxyd sich vereinigt.

Der Sauerstoff aber, welcher mit dem Stickstoffoxyd
NO_4 zusammengetreten, befindet sich in einem chemischen

Zustande, wesentlich verschieden von demjenigen, in welchem das gewöhnliche Sauerstoffgas oder der im Stickoxyd selbst enthaltene Sauerstoff existirt.

Schon beim Zusammenbringen mit Wasser giebt ein Aequivalent Stickstoffsuperoxyd zwei Aequivalente seines Sauerstoffes an zwei Aequivalente NO_4 ab, um Salpetersäure zu bilden.

Ferner wird bei Anwesenheit von Wasser durch das Stickstoffsuperoxyd die schweflichte Säure augenblicklich in Schwefelsäure übergeführt, dem Hydrothion Wasserstoff entzogen, aus dem Jodkalium Jod abgeschieden, das gelbe Blutlaugensalz in das rothe verwandelt u. s. w., während in allen diesen Fällen NO_2 gasförmig entbunden wird.

Auch ist wohl bekannt, dass das Stickstoffsuperoxyd die Guajaktinctur bläuet, die Indigolösung zerstört und überhaupt als ein äusserst kräftiges oxydirendes Agens sich verhält.*)

Hieraus erhellt, dass das Stickstoffsuperoxyd Oxydationswirkungen hervorbringt gleich denen, welche sowohl das freie Ozon, als auch der an HO, MnO, PbO u. s. w. gebundene Sauerstoff veranlasst, und eben aus der Gleichheit dieser Wirkungen schliesse ich, dass auch die Hälfte des in dem Stickstoffsuperoxyd enthaltenen Sauerstoffes in demselben Zustande chemischer Erregtheit sich befinde, in welchem ein Theil dieses Elementes in $HO + \overset{o}{O}$, $MnO + \overset{o}{O}$, $PbO + \overset{o}{O}$ u. s. w. oder im Ozon selbst existirt.

In der That sind die Wirkungen von $NO_2 + 2\overset{o}{O}$ denen des

*) Was die sogenannte salpetrichte Säure (NO_3) betrifft, so habe ich schon längst zu zeigen gesucht, dass sie keine primitive Oxydationsstufe des Stickstoffes, sondern nur eine lockere Verbindung oder gar nur ein Gemenge von NO_4 und NO_2 sei und man die normalen Nitrite (RO, NO_3) als $RO_2 + NO_2$ zu betrachten habe, also z. B. PbO, NO_3, BaO, NO_3 als PbO_2, NO_2 und BaO_2, NO_2. Erstere Ansicht stütze ich hauptsächlich auf die Thatsache, dass nur bei niedriger Temperatur das Stickstoffoxyd vom Superoxyd aufgenommen wird und NO_2 schon bei 0° von NO_4 sich losreisst, so dass sich die vorgebliche salpetrichte Säure wie die Lösung eines Gases in einer Flüssigkeit verhält. Man darf sich daher nicht wundern, dass alle Reactionen von NO_3 gerade so sind, wie sie ein blosses Gemenge von NO_4 und NO_2 zeigen würde.

Dass BaO_2, PbO_2 u. s. w. mit NO_2 und Wasser geschüttelt, Lösungen von Nitriten liefern, habe ich früher schon gezeigt.

Ozons so sehr ähnlich, dass anfänglich einige Chemiker das Letztere für Untersalpetersäure zu halten geneigt waren.

Trotz der Leichtigkeit aber, mit der Stickstoffsuperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffes an eine Reihe oxydirbarer Materien schon bei gewöhnlicher Temperatur abzugeben vermag, zeigt dasselbe ein Verhalten, ähnlich demjenigen des Eisenoxydes; denn wie dieses kann auch jenes einen hohen Hitzgrad aushalten, ohne Sauerstoff zu verlieren. Eben so ist wohl bekannt, dass die Untersalpetersäure auf voltaischem Wege sich durchaus nicht zerlegen lässt.

Diese Thatsachen liefern somit einen weitern Beweis für die Richtigkeit der Annahme, gemäss welcher die Erregtheit des in einer Verbindung enthaltenen Sauerstoffes unabhängig ist von der Leichtigkeit oder Schwierigkeit, mit welcher derselbe durch die Wärme oder den voltaischen Strom in Freiheit gesetzt wird.

Wenn sich nun ein Theil Sauerstoff aus dem Wasserstoffsuperoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur abscheidet, das Bleisuperoxyd eine höhere Temperatur, das Mangansuperoxyd einen noch stärkern Hitzgrad zu seiner Zersetzung nöthig hat, das Stickstoffsuperoxyd erst bei der Weissgluth in Stickstoff und Sauerstoff zerfällt, und von Eisenoxyd durch die Wärme gar kein Sauerstoff sich abtrennen lässt, dennoch aber ein Theil des in allen diesen Verbindungen enthaltenen Sauerstoffes schon bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Anzahl oxydirbarer Materien mit Leichtigkeit übergetragen werden kann, so hat sicherlich die Vermuthung nichts Gewagtes, dass es Verbindungen gebe, in denen ebenfalls erregter Sauerstoff ($\overset{o}{O}$) vorhanden ist, welche aber diesen Sauerstoff noch viel inniger gebunden halten, als das Sticksuperoxyd oder selbst das Eisenoxyd den ihrigen, so innig, dass weder die Wärme noch die Electricität diesen Sauerstoff frei zu machen vermag.

Für derartige Sauerstoffverbindungen halte ich schon längst das Chlor, Brom und Jod, welche Stoffe den zersetzenden Einflüssen der Wärme und der Electricität auf das Hartnäckigste widerstehen, sich aber genau so verhalten wie Materien, in welchen ein Theil ihres Sauerstoffes im erregten Zustande sich befindet.

Vergleichen wir die Oxydationswirkungen, welche (nament ch bei Anwesenheit von Wasser) durch das Stickstoffsuperoxyd rvorgebracht werden, mit denen, die unter den gleichen Umtnden das Chlor, Brom und Jod veranlassen, so können wir cht umhin, zwischen denselben eine grosse Aehnlichkeit wahrnehmen.

Diese vier Substanzen bläuen die Guajaktinctur, zerstören le Indigolösung, verwandeln schweflichte Säure augenblicklich ı Schwefelsäure, entziehen dem Hydrothion Wasserstoff, trennen atürlich mit Ausnahme des Jods) aus dem Jodkalium Jod ab, hren das gelbe Blutlaugensalz in das rothe über, und können manchen Fällen den Wasserstoff organischer Verbindungen rtreten.

Leicht liessen sich noch andere chemische Analogien anıren, wie z. B, die Bildung von Nitriten nnd Nitraten, welche im Zusammenbringen von NO_4 mit den Lösungen kräftiger lzbasen stattfindet, eine Reaction, vollkommen ähnlich derrigen, welche Platz greift beim Durchleiten von Chlorgas etc. rch Kalilösung u. s. w., wobei ebenfalls zwei Salze entstehen: zsaures und oxydirtsalzsaures Kali u. s. w., es genügen aber ; angeführten Thatsachen, um zu zeigen, dass die chemische irkungsweise des Stickstoffsuperoxydes derjenigen des Chlors, oms und Jods in vielen Fällen entweder ganz gleich oder doch hr ähnlich ist.

Aber auch in physikalischer Hinsicht zeigen diese vier Körr sehr bemerkenswerthe Aehnlichkeiten. Sie alle erweisen :h als leicht vergasbare Materien; es sind deren Dämpfe gerbt, die des Stickstoffsuperoxydes denen des Broms bis zum ırwechseln ähnlich; sie alle wirken in ähnlicher Weise auf das ; durchdringende Licht ein, in dessen Spectrum sie bekanntıh eine Menge ungewöhnlicher dunkler Streifen verursachen iehe die nachstehende Abhandlung); sie alle besitzen ein elecɔmotorisches Vermögen, ähnlich demjenigen des Ozons oder der etallischen Superoxyde; im flüssigen und wasserfreien Zustande ıd sie alle Nichtleiter der Electricität, sie alle verhalten sich ; nicht magnetische oder diamagnetische Materien (siehe die eiche Abhandlung.)

Zu den erwähnten chemischen und physikalischen Aehnlichiten gesellen sich noch einige physiologische Analogien: die

Dämpfe aller vier Körper zeichnen sich durch einen starken widrigen Geruch aus und wirken, selbst wenn nur spärlich eingeathmet, ähnlich nachtheilig auf den Organismus und namentlich auf die Schleimhäute ein, welche gereizt und entzündet werden.

Aus dieser Zusammenstellung erhellt, dass zwischen dem chemischen, physikalischen und physiologischen Verhalten der verglichenen Substanzen eine überraschende Aehnlichkeit sich zeigt, von der wir wohl annehmen dürfen, dass sie nicht zufällig sei, sondern mit der chemischen Natur dieser Körper auf das Innigste zusammenhänge.

Alle die oben erwähnten vom Stickstoffsuperoxyd hervorgebrachten Oxydationswirkungen schreibt man mit gutem Grunde einem Theile seines Sauerstoffgehaltes zu und es wird zum Behufe ihrer Erklärung der Sauerstoff des anwesenden Wassers, Kalis u. s. w. gänzlich aus dem Spiele gelassen.

Huldigt man der ältern Ansicht, d. h. hält man das Chlor, Brom und Jod für sauerstoffhaltige Materien und nimmt man an, dass ein Theil des in ihnen vorhandenen Sauerstoffes im gleichen chemisch erregten Zustande sich befinde, in welchem die Hälfte des Sauerstoffes des Stickstoffsuperoxydes existirt, so wird man natürlich die vorhin angeführten, durch Chlor, Brom und Jod hervorgebrachten Oxydationswirkungen nicht anders erklären wollen, als diejenigen des Stickstoffsuperoxydes und wird man desshalb auch den Sauerstoff des vorhandenen Wassers, Kalis u. s. w. in völliger Ruhe lassen können.

Abgesehen von der unausweichlichen Nothwendigkeit, in welche die Davy'sche Hypothese jeden Augenblick sich versetzt sieht, die innigsten Sauerstoffverbindungen: Wasser, Kali u. s. w. zersetzt werden zu lassen, um die durch Chlor, Brom und Jod verursachten Oxydationen erklären zu können, hat sie sich auch gezwungen gesehen, die Existenz einer grossen Anzahl zusammengesetzter Körper zu ersinnen, damit sie im Stande sei, die zwischen den Sauerstoffsalzen und sogenannten Haloidsalzen so augenscheinlich bestehende Aehnlichkeit begreiflich zu machen. Sie muss ein Heer von Salzbildern aufstellen, von denen fataler Weise bis jetzt auch noch nicht ein Einziger dargestellt worden ist.

Die Berthollet'sche Theorie bedarf dieser massenhaften

schöpfung eingebildeter Körper nicht, denn sie findet es ganz natürlich, dass z. B. salzsaures und schwefelsaures Eisenoxydul sich ähnlich seien.

. Allerdings kann auch die alte Lehre von der oxydirten Salzsäure nicht umhin, das Bestehen einiger bis jetzt noch nicht dargestellten Materien anzunehmen, z. B. das des Muriums und der wasserfreien Muriumsäure oder Salzsäure, und dieser Umstand ist es eben, welcher jene Lehre noch zur Hypothese macht.

Aber ihrer siegreich gewordenen Nebenbuhlerin und den aus ihr nach und nach entsprungenen Theorien kann es kaum gut anstehen, Berthollet's Annahme den Vorwurf zu machen, dass sie kein Murium, keine trockne Salzsäure aufweisen könne.

Stelle man doch einmal SO_4, PO_6, NO_6 u. s. w., das Acetyl, die wasserfreie Acetylsäure und hundert andere Substanzen mehr dar, deren Namen und Formeln wir wohl kennen gelernt haben, aber welche in Natura zu sehen, uns bis jetzt noch nicht vergönnt worden ist. Wenn wir einmal durch den Augenschein von der Wirklichkeit dieser Dinge uns überzeugen können, dann wollen wir bereitwilligst anerkennen, dass Davy's Ansichten gegen Berthollet's im Vortheil stehen. Einstweilen halten wir, trotz des Cyans und der Unmöglichkeit, dem Chlor durch Feuer und Electricität etwas anzuhaben, uns an die alte Lehre, und glauben, dass sie aus Gründen der Analogie bei Weitem den Vorzug vor derjenigen des englischen Chemikers verdiene, dessen theoretische Ansichten überhaupt nach meinem Dafürhalten mehr sinnreich als glücklich gewesen sind und in gar keinem Verhältnisse stehen zu der Bedeutung, welche die von diesem originellen Naturforscher gemachten Entdeckungen haben.

II.

Ueber einige Beziehungen des Sauerstoffes zur Electricität, zum Magnetismus und zum Lichte.

Die Erfahrung lehrt, dass die chemische Veränderung eines Körpers in der Regel auch eine Veränderung seiner physikalischen Eigenschaften zur Folge hat und dies nicht nur etwa dann geschieht, wenn dem Körper etwas Gewichtiges entzogen oder gegeben wird, sondern auch noch in dem Falle, wo er diejenige

Veränderung erleidet, welche man, je nach seiner Einfachheit oder Zusammengesetztheit, eine allotropische oder isomere zu nennen pflegt.

Und wir verwundern uns hierüber nicht, weil wir glauben annehmen zu dürfen: es bestehe zwischen den verschiedensten Eigenschaften einer Materie ein so inniger Zusammenhang, dass sie einander gegenseitig bedingen, wenn wir auch in den wenigsten Fällen eine Einsicht in den Zusammenhang dieser Eigenschaften besitzen.

Der gewöhnliche Phosphor z. B. unterscheidet sich nicht nur durch sein chemisches Verhalten zum Sauerstoff und andern Materien merklich vom aussergewöhnlichen, sondern es weichen auch die physikalischen Eigenschaften des erstern sehr wesentlich ab von denen, welche der Schrötter'sche Phosphor besitzt. Jener ist leicht entzündlich, leuchtet schon bei gewöhnlicher Temperatur in der atm. Luft unter Erzeugung von Ozon und phosphorichter Säure, ist farblos, durchsichtig, leicht schmelzbar und höchst giftig, während der Schrötter'sche Phosphor sich schwer entzündet, in der atm. Luft nicht leuchtet, kein Ozon und keine Säure erzeugt, beinahe undurchsichtig, rothbraun, verhältnissmässig strengflüssig und höchst wahrscheinlich ungiftig ist.

Niemand wird wohl daran zweifeln, dass die nämliche Ursache, welche die Oxydirbarkeit des Phosphors vermindert, es auch wieder sei, von welcher dessen Färbung, Strengflüssigkeit u. s. w. abhängt, wenn wir bis jetzt auch nicht wissen, wie diese chemischen und physikalischen Eigenschaften zusammenhängen.

Dass sowohl der freie, als auch der mit andern Materien chemisch vergesellschaftete Sauerstoff, hinsichtlich seiner chemischen Wirkungsweise, in zwei verschiedenen Zuständen existiren könne, lässt sich wohl nicht mehr in Abrede stellen, da zu viele Thatsachen vorliegen, welche zu einer solchen Annahme führen.

Es müsste daher auffallend, d. h. regelwidrig sein, wenn das Verhalten des erregten Sauerstoffes zur Electricität, zum Magnetismus, zum Lichte und zur Wärme das gleiche wäre, welches der gewöhnliche Sauerstoff zu den genannten Agentien

igt. Dass mit Bezug auf die drei Ersteren dies nicht der
ll sei, will ich im Nachstehenden zu zeigen suchen.

1. Volta'sches Verhalten. Schon vor zwölf Jahren fand
h, dass das Ozon ein ausgezeichnetes electromotorisches Ver-
ögen besitze, und in dieser Hinsicht dem Chlor gleiche, was
s der Thatsache erhellt, dass ein Streifen Platin- oder Gold-
ech von reinster Oberfläche nur kurze Zeit in ozonisirtes
uerstoffgas oder atm. Luft, oder vor eine Spitze gehalten, aus
elcher Electricität in gewöhnliches Sauerstoffgas oder atm. Luft
ömt, gerade so, wie durch Chlor voltaisch polarisirt wird.

Ich habe ferner ermittelt, dass der erregte Sauerstoff, selbst
ch in seinem chemisch gebundenen Zustande, dieses electro-
otorische Vermögen in einem ausgezeichneten Grade besitzt,
s dies z. B. die Superoxyde des Mangans, Bleis, Silbers, die
iromsäure in augenscheinlichster Weise zeigen.

Und, da ich das Chlor, Brom und Jod für oxydirte Ma-
ien halte, in welchen ein Theil ihres Sauerstoffes erregt ist,
leite ich das electromotorische Vermögen dieser Körper eben-
ls vom erregten Sauerstoff ab.

Der gewöhnliche Sauerstoff, sei er frei oder gebunden, be-
zt ein solches Vermögen nicht, wenigstens nicht in merk-
her Grösse.

Diese Thatsachen scheinen mir daher zu der Annahme zu
rechtigen, dass die verschiedene volta'sche Wirksamkeit des
uerstoffes wesentlich bedingt sei durch die verschiedenen che-
schen Zustände, in welchen dieses Element zu existiren ver-
g, oder um noch bestimmter zu reden, dass die Grösse sei-
s electromotorischen Vermögens in einem geraden Verhält-
sse stehe zu dem Grade seiner chemischen Erregtheit, wel-
es auch die Ursache sein möge, wodurch der erregte Zustand
rvorgerufen werde: ob Licht, Wärme, Electricität oder ein
wichtiger Körper, z. B. Phosphor.

2. Magnetisches Verhalten. Unmittelbar, nachdem Fara-
ay den Magnetismus des gewöhnlichen Sauerstoffes entdeckt
tte, vermuthete ich, dass eine Veränderung des chemischen
standes dieses Elementes auch diejenige seines magnetischen
rhaltens zur Folge haben werde, d. h. der erregte Sauerstoff,
wohl im freien als gebundenen Zustand, entweder weniger

[illegible]

[illegible] Folgerungen mit [illegible] Erfahrungen übereinstimmen.

[illegible] die magnetische Beschaffenheit des freien [illegible], wie wir ihn im Ozon kennen, sind allerdi[ngs] [illegible] angestellt worden; denn leider ist es

jetzt noch nicht gelungen, diesen merkwürdigen Körper im Zustande der Reinheit darzustellen. Wir kennen nur Gemenge von Ozon und gewöhnlichem Sauerstoffgas, von Ozon und atm. Luft, oder von Ozon, gewöhnlichem Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, und selbst diese Gemenge sind noch arm genug an Ozon, ein Umstand, welcher Versuche über die magnetische Beschaffenheit des freien ozonisirten Sauerstoffes äusserst schwierig, wo nicht unmöglich macht,

Die am reichlichsten mit Ozon beladene atm. Luft, welche ich bis jetzt noch dargestellt habe, enthielt dem Gewichte nach höchstens $^1/_{5000}$ jener Materie. Wären auch die magnetischen Verhältnisse des Ozons und Chlors sich eben so ähnlich, wie es die volta'schen und so viele chemischen Eigenschaften beider Körper sind, würden wir aber das Chlor nicht anders als eben so verdünnt und gemengt wie das Ozon kennen, so liesse sich mit unsern jetzigen Prüfungsmitteln wohl kaum die magnetische Beschaffenheit des Chlors erkennen; denn für dieselben würde letzteres, wenn 5000fach mit gewöhnlichem Sauerstoff oder atm. Luft verdünnt, höchst wahrscheinlich gerade so, wie reines Sauerstoffges oder reine atm. Luft sich verhalten.

So lange wir also nicht im Stande sind, das Ozon rein darzustellen, oder wenigstens Gemenge desselben zu erhalten, viel reicher an dieser Materie, als es unsere jetzigen sind, ist auch wenig Hoffnung vorhanden, das magnetische Verhalten des freien ozonisirten Sauerstoffes auf directem Wege zu ermitteln, wenn anders nicht viel feinere Untersuchungsmittel, als die heutigen gefunden werden.

Wenn es nach dem Gesagten wenig wahrscheinlich ist, dass die sonst so trefflich scheinende Methode, welche Herr Plücker zur Bestimmung des Magnetismus der Gase anwendet, zu Aufschlüssen über die magnetische Natur des Ozons führe, so kann sie doch immerhin versucht werden.

Als Prüfungsmaterial dürfte sich am besten eignen entweder möglichst ozonreicher Sauerstoff auf electrolytischem Wege gewonnen, oder atm. Luft möglichst stark mit Hülfe des Phosphors ozonisirt. Da das Ozon schon bei etwa 250° in gewöhnliches Sauerstoffgas übergeführt wird, so bestände vielleicht die einfachste Versuchsweise darin, dass man unter sonst gleichen Umständen erst den specifischen Magnetismus des ozonisirten

Gases und dann denjenigen des gleichen Gases bestimmte, nachdem dessen Ozongehalt durch vorangegangene Erhitzung zerstört worden.

Hinsichtlich des Einflusses, den die Wärme auf den Magnetismus des gewöhnlichen Sauerstoffgases ausübt, haben die Faraday'schen Versuche ausser Zweifel gestellt, dass mit der Zunahme der Temperatur auch die Stärke des Magnetismus dieses Gases sich vermindert, so dass es wahrscheinlich ist, dass dasselbe schon bei der Rothgluth magnetisch indifferent oder diamagnetisch sich verhalte, bei der Temperatur nämlich, bei welcher das Sauerstoffgas so stark chemisch erregt ist, dass es sich mit einer grossen Anzahl von Stoffen verbindet, auf welche das kalte Gas keine Wirkung hervorbringt.

Nach meinen neueren Versuchen erregt das Sonnenlicht den gewöhnlichen Sauerstoff so, dass er schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Reihe von Substanzen zu oxydiren vermag, wie z. B. Schwefelblei, Schwefelarsen, Bleioxydhydrat u. s. w., gegen welche Materien der gewöhnliche Sauerstoff in der Dunkelheit unter übrigens gleichen Umständen unthätig sich verhält.

Würde nun jede chemische Erregung des gewöhnlichen Sauerstoffes, wodurch dieselbe auch verursacht sein möge, eine Verminderung seines Magnetismus zur Folge haben, so müsste auch unter sonst gleichen Umständen beleuchteter Sauerstoff weniger magnetisch sein, als dunkler, müsste das Licht wie die Wärme den Magnetismus des Sauerstoffes schwächen.

Meines Wissens sind noch keine Versuche in der Absicht angestellt worden, zu ermitteln, ob das Licht als solches einen derartigen Einfluss ausübe.

In dem Eisenoxydul haben wir eine Verbindung zweier magnetischer Elemente, deren ganzer Sauerstoffgehalt im unerregten Zustande sich befindet, und die Versuche lehren, dass dieses Oxydul selbst in seinen Salzen noch merklich magnetisch sei.

Hieraus erhellt, dass das Eisen und der Sauerstoff ihren Magnetismus nicht nothwendig verlieren müssen, weil sie sich chemisch mit einander vergesellschaftet haben.

Wie an einem andern Orte gezeigt worden, ist ein Theil des Sauerstoffes, enthalten im Eisenoxyd, chemisch erregt und

kann die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Formel $2FeO + \overset{o}{O}$ ausgedrückt werden.

Die Versuche Faraday's haben gezeigt, dass das genannte Oxyd und dessen Salze magnetisch indifferent sind, und die Plücker'schen Angaben messen ihm einen Magnetismus bei, dessen Stärke nur 0,0009 desjenigen des Eisens beträgt.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich, dass ein Aequivalent erregten Sauerstoffes es vermag, den Magnetismus zweier Aeq. Eisenoxyduls gänzlich oder beinahe aufzuheben, was auf den Diamagnetismus des erregten Sauerstoffes schliessen lässt.

Mit der sogenannten Eisensäure (FeO_3), d. h. mit deren Salzen sind, so viel ich weiss, noch keine Versuche angestellt worden. Da die genannte Verbindung noch mehr erregten Sauerstoff, als das Eisenoxyd enthält, so werden auch eisensaure Salze noch weniger magnetisch sein, als die Eisenoxydsalze, d. h. diamagnetisch sich verhalten.

Ueber die magnetischen Verhältnisse der basischen Oxyde der magnetischen Metalle, des Nickels und Kobalts und ihrer Superoxyde, ist mir ebenfalls noch nichts bekannt geworden; wahrscheinlich gleichen sie denen des Eisenoxyduls und Eisenoxyds.

Der Stickstoff wird für ein magnetisch indifferentes Element gehalten, und da derselbe mehrere Oxydationsstufen hat, in welchen der Sauerstoff verschiedene chemische Zustände zeigt, so besitzen diese Verbindungen, mit Bezug auf die vorliegende Frage, ein ganz eigenthümliches Interesse.

Der gesammte Sauerstoffgehalt des Stickstoffoxyds (NO_2) existirt in einem chemisch unthätigen Zustande, ähnlich demjenigen, in welchem das gewöhnliche Sauerstoffgas sich befindet. Wir haben daher in dieser Verbindung den unter e) erwähnten Fall.

Die neuesten Versuche Plücker's zeigen, dass der specifische Magnetismus dieses Gases nahezu proportional seinem Sauerstoffgehalte, d. h. beinahe gleich ist dem Magnetismus eines aus gleichen Raumtheilen bestehenden Gemenges von Sauerstoff- und Stickgas, unter sonst gleichen Umständen verglichen mit dem Magnetismus eines gleichen Volumens von Stickstoffoxydgas.

Auch diese Thatsache zeigt, dass der Magnetismus des Sauerstoffes durch die chemische Vergesellschaftung dieses Elementes nicht nothwendig aufgehoben werden muss.

In der voranstehenden Mittheilung ist gezeigt worden, dass das Stickstoffoxyd der ausgezeichnetste Sauerstofferreger sei, insofern ein Aequivalent desselben das Vermögen besitzt, schon in der Kälte zwei Aequivalente gewöhnlichen Sauerstoffes augenblicklich in den erregten Zustand zu versetzen und mit demselben chemisch sich zu vergesellschaften: weshalb ich auch der hieraus entspringenden Verbindung die Formel $NO_2 + 2\overset{o}{O}$ gebe und sie Stickstoffsuperoxyd oder ozonisirtes Stickstoffoxyd nenne.

Gemäss der oben ausgesprochenen Vermuthung sollte beim Zusammentreffen zweier Aequiv. gewöhnlichen Sauerstoffs mit einem Aequiv. Stickstoffoxyd eine wesentliche Veränderung des magnetischen Zustandes des ersteren Gases stattfinden, ähnlich derjenigen, welche bei der Verbindung eines Aequiv. erregten Sauerstoffs mit zwei Aequiv. Eisenoxydul eintritt.

Die Plücker'schen Versuche lehren, dass diese Veränderung in der That auch stattfindet; denn ihnen zufolge verhält sich flüssiges $NO_2 + 2\overset{o}{O}$ diamagnetisch und das dampfförmige magnetisch indifferent oder schwach diamagnetisch.

Vom Stickstoffoxydul (NO) wissen wir, dass dessen Sauerstoff in einem Zustande sich befindet etwas verschieden von demjenigen, in welchem der Sauerstoff in NO_2 existirt; denn während z. B. ein glimmender Spahn in letzterem völlig erlöscht, flammt er in NO mit grosser Lebhaftigkeit auf. Wenn nun der Zustand des im Oxydul vorhandenen Sauerstoffs auch nicht ganz derjenige ist, in welchem die Hälfte des Sauerstoffs des Stickstoffsuperoxyds sich befindet, wie aus dem verschiedenen Verhalten beider Oxyde zur Guajaktinctur u. s. w. hervorgeht, so darf man doch annehmen, dass der im Stickstoffoxydul enthaltene Sauerstoff chemisch erregter sei, als derjenige des Stickoxyds, und eben damit dürfte auch die Thatsache zusammenhängen, dass NO ein weniger magnetisches Gas als NO_2 ist.

Ueber die sogenannte salpetrichte Säure (NO_3) habe ich aus rein chemischen Gründen schon längst die Ansicht ausgesprochen, (siehe oben) dass sie keine ursprüngliche Oxydationsstufe des Stickstoffs, sondern nur eine Art von Auflösung des

gasförmigen NO_2 in flüssigem NO_4 sei, bewerkstelliget unter dem Einfluss einer niedrigen Temperatur.

Der Bonner Physiker hat gezeigt, dass auch in magnetischer Beziehung NO_3 wie ein Gemeng von NO_2 und NO_4 sich verhalte

Mit der wasserfreien Salpetersäure sind noch keine magnetischen Versuche angestellt worden; da sie $NO_2 + 3\overset{o}{O}$ ist, so dürfte sie noch diamagnetischer sein als das flüssige $NO_2 + 2\overset{o}{O}$. Das Monohydrat der Salpetersäure, welches ich für eine Verbindung des Stickstoffsuperoxyds mit Wasserstoffsuperoxyd ($NO_4 + HO_2$) ansehe, ist entschieden diamagnetisch.

Gewöhnliches Sauerstoffgas wird bekanntlich von schwammförmigem Platin ziemlich reichlich verschluckt und in den chemisch erregten Zustand versetzt. Vergleichende Versuche mit sauerstofffreiem und sauerstoffbehaftetem Metall werden zeigen, ob der durch Platin erregte Sauerstoff noch eben so magnetisch ist, als das gewöhnliche Gas. Meine neueren Versuche haben dargethan, dass Terpentinöl u. s. w. merklich viel Sauerstoffgas aufnehmen und in den erregten Zustand überführen kann. Das am stärksten oxygenirte Terpentinöl, welches ich bis jetzt dargestellt habe, enthielt dem Gewichte nach $^1/_{20}$ erregten Sauerstoff (bestimmt durch die Menge einer normalen Indigolösung, welche durch ein Gramm oxygenirten Oeles zerstört wurde). Da ein solches Terpentinöl wenigstens das 35fache seines Volumens an Sauerstoffgas enthält, so müsste es auch 35 Mal stärker magnetisch als ein ihm (dem Oele) gleiches Volumen gewöhnlichen Sauerstoffgases sein, vorausgesetzt: der erregte Zustand dieses Körpers übe keinen Einfluss auf seinen Magnetismus aus und verhalte sich das sauerstofffreie Terpentinöl magnetisch indifferent. Weil aber das reine Terpentinöl diamagnetisch und diess nach meiner Vermuthung auch der erregte Sauerstoff ist, so sollte das stark oxygenirte Terpentinöl auch ein stark diamagnetischer Körper sein. Ich habe thatsächliche Gründe zu vermuthen, dass dem so sei.

Da, wie ich glaube, ein inniger Zusammenhang zwischen den chemischen und magnetischen Zuständen des Sauerstoffs besteht, so ist sehr zu wünschen, dass diese Verhältnisse Gegenstand der Forschung, d. h. möglichst vieler Versuche mit den verschiedenartigsten Sauerstoffverbindungen werden möchten.

Da es so viele Körper giebt, welche in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff sich vereinigen und zwar so, dass der Sauerstoff in einer Oxydationsstufe im gewöhnlichen Zustande sich befindet, ein Theil dieses Elementes aber in einer anderen erregt ist, so mangelt es an dem Untersuchungsmaterial nicht. Natürlich müssten die zu prüfenden Substanzen vor allem chemisch rein sein, die Versuche immer mit einer genauen Ermittelung der magnetischen Beschaffenheit des Radikales beginnen und dann diejenige seiner verschiedenen Oxydationsstufen folgen. Vielleicht eignen sich folgende Reihen von Oxydationsstufen am besten für den besagten Zweck.

H, HO, HO_2; K, KO, KO_3; Mn, MnO, MnO_2, Mn_2O_7; Pb, PbO, PbO_2; Cr, Cr_2O_3, CrO_3; Bi, BiO_3, BiO_5; Ni, NiO, Ni_2O_3; Co, CoO, Co_2O_3; Cu, Cu_2O, CuO; Hg, Hg_2O, HgO; Ag, AgO, AgO_2; Au, AuO, AuO_3; Pt, PtO, PtO_2.

Da ich Chlor, Brom und Jod für Sauerstoffverbindungen halte, in welchen ein Theil ihres Sauerstoffgehaltes ähnlich chemisch erregt ist, wie ein Theil des in der Untersalpetersäure enthaltenen Sauerstoffs, so müssten bei der Richtigkeit dieser Ansicht und der Annahme, dass der erregte Sauerstoff diamagnetisch sei, die genannten Salzbilder ein magnetisches Verhalten zeigen ähnlich demjenigen von $NO_2 + 2\overset{o}{O}$.

Die Versuche **Plücker's** lehren, dass das Chlorgas, von den Chemikern so oft an die Seite des Sauerstoffs gestellt, letzterem Elemente in magnetischer Hinsicht ganz und gar nicht gleicht, wohl aber die grösste Uebereinstimmung mit der Untersalpetersäure zeigt.

Chlorgas und dampfförmige Untersalpetersäure sind nicht magnetische oder schwach diamagnetische Materien und wahrscheinlich verhalten sich Brom- und Joddampf wie Chlorgas.

3. *Optisches Verhalten.* In diesem Abschnitte werde ich darzuthun suchen, dass der Sauerstoff in seinen verschiedenen chemischen Zuständen auch ein sehr verschiedenartiges Verhalten zum Lichte zeigt, dass nämlich auf letzteres der erregte Sauerstoff einen zerstörenden Einfluss ausübt.

Frühere Beobachtungen und auch meine eigenen neueren Versuche haben es ausser Zweifel gestellt, dass das Licht in einer sehr nahen Beziehung zur chemischen Thätigkeit des Sauerstoffs steht, d. h., dass das Licht dem gewöhnlichen Sauerstoff-

gas eine ozonähnliche Wirksamkeit verleiht; denn besonnetes Sauerstoffgas färbt die Guajaktinctur, zerstört die Indigolösung, oxydirt das Schwefelblei u. s. w., Wirkungen, die das Ozon auch in der Dunkelheit hervorbringt.

Schon das allgemeine Gesetz, gemäss welchem es keine Wirkung ohne Gegenwirkung in der Natur giebt, lässt schliessen, dass derjenige Theil des Sonnenlichtes, welcher gewöhnliches Sauerstoffgas erregt hat, nicht mehr Das sein kann, was er vor dieser Einwirkung gewesen; wie z. B. die Wärme, welche nullgradiges Eis in nullgradiges Wasser verwandelt hat, auch nicht mehr in dem Zustande sich befindet, in welchem sie gewesen, bevor sie eine solche Eisschmelzung verursachte.

Die Wärme, welche das Eis schmilzt, verliert die Fähigkeit auf das Gefühl oder das Thermometer zu wirken, wird, wie die Schule es ausdrückt, gebunden.

Worin besteht aber die Veränderung desjenigen Lichtes, welches die chemische Erregung des Sauerstoffs bewerkstelligt? Nach meinem Dafürhalten darin, dass dieses Licht das Vermögen einbüsst, auf der Netzhaut die Empfindung von Hellsein hervorzubringen. Umgekehrt nehme ich natürlich auch an, dass der durch irgend eine Ursache in den Zustand chemischer Erregtheit versetzte Sauerstoff die Fähigkeit besitzt, Licht auszulöschen.

Die Gründe, welche mich zu dieser gedoppelten Annahme führen, sollen sofort angegeben werden und zwar will ich zunächst die Thatsachen hervorheben, welche mir zu beweisen scheinen, dass auch der gebundene erregte Sauerstoff lichtauslöschend wirke.

1. Das Stickstoffoxyd und der gewöhnliche Sauerstoff gehören bekanntlich zu den farblosesten und durchsichtigsten also unsichtbaren Gasarten; bei ihrem Zusammentreffen entsteht aber sofort ein sichtbarer Körper, ein braunrother Dampf, d. h. eine Materie, welche einen grossen Theil des in sie eindringenden Lichtes auslöscht.

Weiter oben haben wir gesehen, dass die chemische Beschaffenheit des Sauerstoffs unter diesen Umständen eine wesentliche Veränderung erleidet: die zwei Aequiv. Sauerstoff, welche sich mit einem Aequiv. Stickstoffoxyd vergesellschaften, gehen aus ihrem ursprünglich unerregten — in den erregten

Zustand über und mit dieser Zustandsveränderung tritt au
das lichtzerstörende Vermögen der neuen Verbindung auf.

Werden umgekehrt auf irgend eine Weise der Untersalp
tersäure ihre zwei Aequiv. erregten Sauerstoffs entzogen, so e
scheint NO_2 wieder farblos, wie diess auch der entzoge
Sauerstoff selbst thut, wenn man ihn isolirt oder irgendwie
den gewöhnlichen Zustand überführt.

Aus der Thatsache, dass das Stickoxyd - und gewöhnlic
Sauerstoffgas jedes für sich farblos und vollkommen durchsic
tig sind, dass die vereinigten Gase minder durchsichtig d.
gefärbt erscheinen, dass beim Zusammentreffen beider Gase d
Sauerstoff in den erregten Zustand tritt und dass endlich
Färbung der Gase bei der Trennung des einen vom and
oder bei der Ueberführung des erregten Sauerstoffs von N
in unerregtes Gas wieder verschwindet, bin ich geneigt d
Schluss zu ziehen, dass die nächste Ursache des lichtzerstöre
den Vermögens der Untersalpetersäure in dem chemisch erre
ten Zustande zweier Aequivalente Sauerstoff dieser Verbindu
liege.

Die Erfahrung lehrt, dass die Wärme die chemische Th
tigkeit des freien und gebundenen Sauerstoffs steigert; ein
solchen Einfluss übt die Wärme auch auf den erregten Saue
stoff der Untersalpetersäure aus, was daraus erhellt, dass
erhitzte Säure energischer oxydirt, als diess die kalte thut.

Hieraus würde aber auch folgen, dass das lichtzerstören
Vermögen der Untersalpetersäure mit ihrer Temperatur wüch

Von NO_4 haben meine Versuche folgendes gelehrt: bei 5
unter Null ist dasselbe ein völlig farbloser krystallinischer Kö
per, zwischen 30—40° lichtgelb, zwischen 20—30° hellcit
nengelb, beim Schmelzpunct (ungefähr 20°) hellhoniggelb, bei
tiefhoniggelb, von da an bis zum Siedepunkte wächst die F
bung ziemlich rasch und wohl bekannt ist, dass selbst
Dampf von NO_4 um so dunkler gefärbt erscheint, je höher d
sen Temperatur ist, so dass er in der Glühhitze beinahe schw
aussieht.

Noch eine andere Einwirkung der Untersalpetersäure
das Licht hängt nach meiner Ansicht auf das Innigste mit d
erregten Zustande eines Theiles des in dieser Verbindung e
haltenen Sauerstoffs zusammen, die Thatsache nämlich, dass

pectrum des Lichts, welches durch den Dampf von NO_4 gegangen, eine grosse Zahl ungewöhnlicher dunkler Streifen zeigt nd zwar eine um so grössere, je höher die Temperatur des mpfes ist.

Es erhellt hieraus, dass Lichtarten von gewisser Brechbarit auf ihrem Wege durch Untersalpetersäuredampf die Fähigit verlieren auf die Netzhaut zu wirken, d. h. ausgelöscht rden.

Ziemlich auffallend muss die Thatsache erscheinen, dass e wasserhaltige Salpetersäure farblos ist, obgleich dieselbe viel regten Sauerstoff enthält. Hängt diese Farblosigkeit etwa zummen mit dem merkwürdigen Vermögen des Wassers in manen Fällen farbenzerstörend oder lichterweckend, d. h. wie die ite zu wirken? Concentrirte und noch ziemlich stark gefärbte sungen von Eisenoxydsalzen z. B. werden beim Vermischen it Wasser gerade so entfärbt wie durch Abkühlung.

Die Einwirkung des Wassers und anderer Materien z. B. r Alkalien und Säuren auf die Färbung vieler Substanzen werde h in einer späteren Abhandlung umständlich besprechen, bei elcher Gelegenheit es sich zeigen wird, dass diese Einflüsse n nicht geringes Interesse haben und in hohem Grade unsere ufmerksamkeit verdienen.

2. Eine verdünnte Lösung frischen, d. h. gelblichen Guakharzes in Weingeist ist sehr durchsichtig und beinahe farbs, und wie wohl bekannt, vermag gewöhnliches dunkles Sauerffgas die optischen Eigenschaften dieser Flüssigkeit nicht zu rändern.

Ist aber das genannte Gas durch Licht, Electricität, Phosor, Quecksilber u. s. w. erregt, so vergesellschaftet es sich icht mit der Harzlösung, dieselbe blau färbend, gerade so wie es $NO_2 + 2\overset{o}{O}$, $PbO + \overset{o}{O}$ u. s. w. thut.

Entzieht man auf irgend eine Weise, z. B. durch schwefhte Säure, Schwefelwasserstoff, Zink u. s. w., der Guajakctur ihren erregten Sauerstoff, d. h. führt man diesen in den erregten Zustand zurück, so erhält damit auch die Flüssigkeit re ursprüngliche Farblosigkeit wieder.

Lässt man den erregten Sauerstoff mit der Harzlösung vergesellschaftet, so fängt er bald an auf die Bestandtheile des uajaks oxydirend einzuwirken, in Folge dessen er in den ge-

wöhnlichen Zustand zurücktritt. Daher die spontane Entfärbung der durch Bleisuperoxyd u. s. w. gebläuten Guajaktinctur.

Es verdient hier bemerkt zu werden, dass oxygenirtes Terpentinöl, Citronenöl u. s. w., wie auch das Wasserstoffsuperoxyd ähnlich dem Salpetersäurehydrate farblos sind, trotz ihres nicht geringen Gehalts an erregtem Sauerstoff. Diese Materien bilden daher, wie aus den folgenden Angaben noch deutlicher erhellen wird, sehr grosse und deshalb aller Beachtung werthe Ausnahmen von der Regel.

3. Da man das wasserfreie Eisenoxydul noch nicht hat darstellen können, so wissen wir auch nichts von seinem Verhalten zum Licht. Das Eisenoxydulhydrat ist weiss und wirkt wie das Stickstoffoxyd erregend auf gewöhnliches Sauerstoffgas ein, wobei sich 2FeO mit $\overset{o}{O}$ zu Eisenoxyd vergesellschaftet, welches selbst im Hydratzustande noch ziemlich stark gefärbt ist.

Wie $NO_2 + 2\overset{o}{O}$ um so dunkler wird, je mehr man es erhitzt, so auch $2FeO + \overset{o}{O}$, welches bei einer der Rothgluth nahen Temperatur beinahe schwarz erscheint.

Die meisten Eisenoxydsalze sind auch noch bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger stark gefärbt. Meine Versuche haben mir gezeigt, dass sie alle beim Erwärmen dunkler, beim Abkühlen heller werden. Einige Eisenoxydsalze sind bei gewöhnlicher Temperatur völlig weiss, wie z. B. das sogenannte neutrale schwefelsaure Eisenoxyd und das saure krystallisirte Nitrat. Nach meinen Beobachtungen färben sich auch diese Salze in der Wärme gelb oder gelbbraun.

Einen ähnlichen Farbenwechsel zeigen selbst noch die in Wasser gelösten Salze, so dass z. B. eine bei 20° noch deutlich gefärbte Auflösung von salzsaurem oder salpetersaurem Eisenoxyd schon bei 0° farblos, bei 50° viel dunkler als bei 20° erscheint.

Man darf daher wohl sagen, dass mit Bezug auf ihr Verhalten zum Lichte die Eisenoxydsalze um so mehr den Oxydulsalzen von gewöhnlicher Temperatur sich nähern, je stärker jene abgekühlt werden.

Da die Eisensäure noch mehr erregten Sauerstoff enthält, als das Eisenoxyd, so ist die Thatsache, dass die eisensauren

… tiefer als die Eisenoxydsalze gefärbt sind, ganz in der Regel.

4. Das weisse Bleioxydhydrat färbt sich in Berührung mit …on erst gelb, dann rothgelb und endlich braun, d. h. wird PbO + Ȯ verwandelt, welches bekanntlich schon in der …lte stark Licht auslöschend wirkt. Aus diesem Grunde kann …ch der Farbenwechsel, den das Bleisuperoxyd bei Veränderung …iner Temperatur zeigt, nicht mehr sehr augenfällig sein, ich …be mich aber überzeugt, dass dieses Oxyd bis 40° unter Null …rklich heller aussieht, als bei 100° über Null.

Die Verbindung des Bleioxyds mit dem Superoxyde, wie wir … in der Mennige haben, ist ihrer helleren Farbe wegen sehr …eignet, den Einfluss der Erregtheit des Sauerstoffes (d. h. …r Temperatur) auf dessen Verhalten zum Licht anschaulich zu …chen. Es verhält sich das rothe Bleioxyd wie das Eisenoxyd, … h. nimmt in der Hitze eine beinahe schwarze Farbe an. …ngekehrt wird die Mennige um so heller, je mehr man sie …kühlt: so dass dieselbe bei 40° unter Null matt röthlich gelb …ssieht, während sie bei 40° über Null schon ein lebhaftes …th zeigt. Bei 100° unter Null dürfte die Mennige weiss sein.

Das wasserfreie Bleioxyd ist schon bei gewöhnlicher Tem…ratur gelb, wird beim Abkühlen immer heller, beim Erwärmen …fer gefärbt.

Die Verbindungen des Oxydes mit Säuren sind bei gewöhn…her Temperatur in der Regel farblos; die Bleisalze aber, …lche merklich stark erhitzt werden können, ohne eine Zer…tzung zu erleiden, wie z. B. das schwefelsaure und phosphor…ure Bleioxyd, werden beim Erhitzen gelb.

Die Farbenveränderungen, welche das Superoxyd, die Men…ge, das Bleioxyd und die Bleisalze bei ihrem Temperatur…echsel zeigen, schreibe ich natürlich der gleichen Ursache zu, …n welcher ich den Farbenwechsel der Untersalpetersäure, des …senoxyds u. s. w. ableite. Insofern nämlich die Wärme die …emische Erregtheit des Sauerstoffes dieser Bleiverbindungen …igert, wird auch das Licht auslöschende Vermögen dieses Ele…entes vergrössert. Dass der Sauerstoff, z. B. im erhitzten …eioxyd, erregter als im kalten ist, beweist die Thatsache, dass …le oxydirbare Substanzen, welche in der Kälte ohne Wirkung …f das Oxyd sind, dasselbe in der Wärme leicht reduciren.

5. Das weisse Manganoxydulhydrat versetzt wie das Eisenoxydulhydrat das mit ihm in Berührung tretende gewöhnliche Sauerstoffgas in den erregten Zustand, und ein Aequivalent des erregten Sauerstoffs tritt mit drei Aequivalenten Oxydul zusammen, um $2MnO + MnO_2$ oder $3MnO + \overset{o}{O}$ zu bilden, welches rothbraun ist. Da diese Verbindung nicht weiter erregend auf das gewöhnliche Sauerstoffgas einwirkt, so bildet sich auch bei noch so lange dauernder Berührung beider Materien kein Mangansuperoxyd. Setzt man aber das Manganoxyd der Einwirkung des Ozons aus, so geht jenes in Superoxyd über und ebenso das Oxydul des krystallisirten oder in Wasser gelösten Mangansulphates. Die theilweise oder gänzliche Umwandlung des Manganoxydulhydrats hat eine Verdunklung der Farbe zur Folge, die um so tiefer wird, je reichlicher das Oxydul mit erregtem Sauerstoff sich beladet.

Nach meinen Versuchen wird das Manganoxyd um so heller, je stärker man es abkühlt, und in der Hitze nimmt es die Farbe an, welche das Superoxyd in der Kälte hat.

Auch die Verbindung des Mangansuperoxyds mit Wasserstoffsuperoxyd ($2MnO_2 + 3HO_2$) (die wässerige Uebermangansäure) zeichnet sich durch ihr bedeutendes Lichtauslöschungsvermögen aus.

Eine Auflösung dieser Säure oder des übermangansauren Kalis so tief blauroth gefärbt, dass dieselbe beinahe undurchsichtig erscheint, wird, wenn auf 50° unter Null abgekühlt, hellroth wie Rosenquarz, und vielleicht bei 100° unter Null selbst farblos. Dass dieses Hellerwerden der Farbe nicht von dem veränderten Aggregatszustande herrührt, geht aus der Thatsache hervor, dass die erstarrte Säure von 50° unter Null dunkler wird, sobald ihre Temperatur anfängt zu steigen, ohne dass mit dieser Farbenveränderung schon eine Schmelzung verbunden wäre. Setzt man der tief gefärbten Säure eine hinreichende Menge schweflichter Säure zu, so erhält man sofort eine farblose Lösung von schwefelsäurehaltigem Mangansulphat. Die fünf Aequivalente erregten Sauerstoffes, welche in der Uebermangansäure enthalten sind, werden durch die schweflichte Säure in den gewöhnlichen oder minder stark erregten Zustand zurückgeführt, und damit wird auch ihr lichtauslöschendes Vermögen

zerstört; wie dasselbe aus einem gleichen Grunde durch Abkühlung ebenfalls vermindert oder vernichtet werden kann.

6. Im Quecksilberoxyd ist erregter Sauerstoff enthalten, wie aus dem Verhalten dieser Verbindung zur Guajaktinctur hervorgeht. Bekanntlich zeigt das Quecksilberoxyd bei verschiedenen Temperaturen sehr verschiedene Färbungen, je erhitzter, um so dunkler, so dass es unmittelbar vor seinem Zerfallen in Metall und gewöhnliches Sauerstoffgas schwarz erscheint. Meine Versuche zeigen, dass das gleiche Oxyd um so heller wird, je mehr man es abkühlt. Oxyd von 50° unter Null sieht gegen Oxyd von 40° über Null blass röthlich-gelb aus. Möglich ist es, dass schon bei 100° unter Null das Oxyd weiss erscheint.

Quecksilberoxydsalze, welche sich merklich stark erhitzen lassen, ohne eine Zersetzung zu erleiden und bei gewöhnlicher Temperatur weiss sind, wie z. B. das schwefelsaure Quecksilberoxyd, erscheinen in der Hitze gelb. Selbst das Nitrat nimmt diese Färbung an, ehe es sich zersetzt, und das schon in der Kälte gelbe Oxydulnitrat zeigt in der Hitze die Farbe des kalten Quecksilberoxyds.

Auffallend ist, dass das Quecksilberoxydul lichtzerstörender wirkt, als das Oxyd. Sollte etwa der Sauerstoff in jenem stärker erregt, als in diesem sein? Die Thatsache, dass das Oxydul leicht in Metall und Oxyd zerfällt und ziemlich rasch die Guajaktinctur bläut, scheint zu Gunsten einer solchen Ansicht zu sprechen.

7. Die Chromsäure, welche die Hälfte ihres Sauerstoffes im stark erregten Zustande enthält, kann als eine der merkwürdigsten Materien gelten, hinsichtlich der Abhängigkeit ihres Verhaltens zum Lichte von der Temperatur. Bei 50° unter Null erscheint dieselbe hellroth, bei 0° merklich dunkler, und immer grösser wird ihr lichtauslöschendes Vermögen, je höher ihre Temperatur geht, so dass sie bei einem Wärmegrade nahe dem, bei welchem sie in Oxyd und gewöhnliches Sauerstoffgas zerfällt, beinahe schwarz aussieht. Bei den stärksten Kältegraden, die wir hervorzubringen vermögen, dürfte daher die Chromsäure gelb oder selbst weiss sein.

Auch die in Wasser gelöste Säure zeigt die Abhängigkeit ihres lichtzerstörenden Vermögens von dem Grade der Erregtheit

ihres Sauerstoffes, d. h. ihrer Temperatur, noch in augenfälliger Weise. Füllt man ein Probegläschen mit einer kalten Chromsäurelösung, die so dunkel ist, dass man durch dieselbe eben noch die Umrisse einer Kerzenflamme deutlich wahrnehmen kann, und erhitzt man das Gläschen bis zum Siedepuncte des Wassers, so lässt sich die Flamme durch die Säure nicht mehr sehen, wohl aber wieder durch die abgekühlte. Eine beinahe bis zur Undurchsichtigkeit dunkel gefärbte Säurelösung erscheint bei grossen Kältegraden hellgelb. Selbst die an Basen gebundene Säure ist der freien noch ähnlich und zwar im gelösten wie im festen Zustande. Das feste Kalibichromat wird bei steigender Temperatur immer dunkler und bei seiner Schmelzung braunschwarz, und umgekehrt immer heller, je stärker man es abkühlt.

Wohl bekannt ist ebenfalls, dass das gelbe einfach chromsaure Kali in der Hitze die morgenrothe Farbe des kalten Bichromates zeigt, und meine Versuche haben dargethan, dass auch die gelösten Salze noch in merklicher Weise mit steigender oder abnehmender Temperatur dunkler oder heller werden.

Noch liessen sich viele andere Thatsachen anführen, welche zu Gunsten der Annahme sprechen, dass auch der gebundene Sauerstoff um so mehr Licht auslöscht, je stärker erregt derselbe ist, wie z. B. die dunkeln Oxyde der edlen Metalle; für meinen Zweck genügen aber die angeführten Beispiele. Ehe ich zur Besprechung anderer Gegenstände übergehe, kann ich jedoch nicht umhin, noch einige Bemerkungen allgemeiner Art über das Verhalten der metallischen Oxyde zum Licht zu machen.

Dass dieselben, mit wenigen Ausnahmen, in der Hitze sich dunkler färben, ist schon längst bekannt, ohne dass aber dieser Thatsache, trotz ihrer Allgemeinheit, eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt worden wäre. Ebenso haben die verschiedenen Färbungen, welche in der Regel verschiedene Oxydationsstufen eines und eben desselben Metalles besitzen, die Chemiker wenig interessirt. Man beschreibt diese Farben, wie etwa in der Botanik diejenigen der Blüthen, betrachtet sie für kaum mehr als eine Zufälligkeit, und hat sie bis jetzt jedenfalls als ziemlich gleichgültige Erscheinungen behandelt. Künftighin dürften diese Farbenverhältnisse vielleicht mit anderen Augen betrachtet werden.

In Bezug auf die vorliegenden Fragen scheinen mir diejenigen Sauerstoffverbindungen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur farblos sind, ein ganz eigenthümliches Interesse darzubieten.

Man darf wohl annehmen, dass die chemische Wirksamkeit des Sauerstoffes nach aussen hin um so schwächer oder dessen chemische Indifferenz um so grösser werde, je oxydirbarer der Körper ist, mit welchem der Sauerstoff sich chemisch vergesellschaftet findet.

Da Wasserstoff, Phosphor, Silicium, Brom, Kohlenstoff, Kalium, Magnium u. s. w. höchst oxydirbare Materien sind, so darf man deshalb annehmen, dass der Grad der chemischen Erregtheit des Sauerstoffes, enthalten im Wasser, in der Kieselsäure u. s. w., ein äusserst niedriger und somit auch das lichtauslöschende Vermögen dieses Körpers ein sehr geringes sei.

Der Augenschein lehrt in der That auch, dass das Wasser, der Bergkrystall u. s. w. einen hohen Grad von Durchsichtigkeit besitzen und in kleinern Massen wenigstens völlig farblos für unser Auge sind.

Selbst ein Temperaturwechsel von einigen hundert Graden scheint auf das optische Verhalten der genannten Sauerstoffverbindungen noch keinen merklichen Einfluss auszuüben.

Die Oxydirbarkeit des Zinks wird von derjenigen des Wasserstoffs, Siliciums u. s. w. zwar um ein Bedeutendes übertroffen; nichtsdestoweniger ist aber jenes Metall noch mit einer so grossen Affinität zum Sauerstoffe begabt, dass dessen Oxyd auch bei gewöhnlicher Temperatur weiss erscheint.

Nehmen wir an, der in dieser Verbindung enthaltene Sauerstoff sei unter sonst gleichen Umständen nicht stärker erregt, als es der freie gewöhnliche Sauerstoff ist und setzen wir ferner voraus, dass die Wärme in gleicher Weise chemisch erregend auf diesen gebundenen und freien Sauerstoff einwirke und das lichtzerstörende Vermögen beider um so grösser werde, je höher deren Temperatur geht, so fragt es sich, welches die optische Wirkung sei, welche eine gleich starke Erhitzung auf Zinkoxyd und freien Sauerstoff hervorbringe.

Da bei gleicher Temperatur unter gleichen Raumtheilen Zinkoxydes und freien Sauerstoffes sehr verschiedene Gewichtsmengen des letzten Elementes enthalten sind, d. h. der im Zink-

oxyd vorhandene Sauerstoff viel dichter als der freie ist, so lässt sich erwarten, dass dieselbe Temperaturerhöhung auf das lichtzerstörende Vermögen des dichten Sauerstoffes einen Einfluss ausüben werde, merklich stärker als derjenige, den sie gegen den dünnern freien Sauerstoff zeigt.

Zinkoxyd von 300° erscheint tiefgelb gefärbt, Sauerstoffgas von gleicher Temperatur kommt meinem Auge noch eben so durchsichtig und farblos vor, als das eiskalte Gas. Wir werden indessen weiter unten sehen, dass zwischen der Grösse des lichtzerstörenden Vermögens bedeutender Massen kalten und erwärmten Sauerstoffgases ein merklicher Unterschied sich wahrnehmen lässt.

Schon in der voranstehenden Abhandlung ist nachgewiesen worden, dass die Dämpfe der Untersalpetersäure, des Broms, Jods und Chlors darin sich gleichen, dass sie alle mehr oder weniger stark lichtauslöschende Materien sind, wie diess aus ihrer Färbung und den ungewöhnlich dunkeln Streifen erhellt, welche im Spectrum des durch diese Gase gegangenen Lichtes auftreten.

Aber auch noch in einer anderen Beziehung sind Brom, Jod und Chlor nicht nur der Untersalpetersäure, sondern auch einer grossen Anzahl von Verbindungen, die erregten Sauerstoff enthalten, ganz und gar ähnlich, darin nämlich, dass jene Salzbilder wie diese oxydirten Materien um so mehr Licht auslöschen, je höher ihre Temperatur ist.

Jod. Da das Jod schon in der Kälte schwarz erscheint, so kann dasselbe bei den verschiedenen Temperaturen, innerhalb deren Grenzen es noch fest oder flüssig ist, keine so grosse Verschiedenheit in seiner Färbung zeigen. Indessen habe ich Gründe zu vermuthen, dass Jod bei 100° unter Null ganz anders aussehe als Jod bei gewöhnlicher Temperatur; nämlich lichtgrün wo nicht ganz farblos. Dadurch aber, dass man das Jod verdünnt, d. h. durch einen farblosen Körper vertheilt, kann man sich von der Verschiedenheit der Stärke des lichtzerstörenden Vermögens dieser Materie bei verschiedenen Temperaturen leicht überzeugen. Im Allgemeinen darf man sagen, das sich Jodlösungen wie die flüssige Untersalpetersäure, die Lösungen der Chromsäure, der Chromate u. s. w. verhalten, d. h. dass jene wie diese in der Wärme dunkler als in der Kälte sind.

Am besten eignet sich für derartige Versuche Jodkaliumlösung. Hat man in derselben so viel Jod gelöst, dass man durch die kalte Flüssigkeit (enthalten in einem Probegläschen) die Umrisse einer Kerzenflamme z. B. in einer fussgrossen Entfernung eben noch deutlich wahrnehmen kann, so verschwindet letztere dem Auge gänzlich, wenn die Lösung bis auf 100° erhitzt ist, wobei es sich von selbst versteht, dass bei der Abkühlung die Flamme wieder sichtbar wird. Unter sonst gleichen Umständen erscheint letztere schon bei 40° über Null durch unsere Lösung merklich dunkler, als bei 0°.

Von der auffallendsten Art aber zeigt sich die Verschiedenheit des lichtzerstörenden Vermögens unserer jodhaltigen Materie bei verschiedenen Temperaturen unter folgenden Umständen.

Führt man in ein Kältegemisch, das eine Temperatur von 45—50° unter Null hat, ein Probegläschen ein, dessen Wandungen mit einer jodhaltigen Jodkaliumlösung behaftet sind, die im flüssigen Zustande eben so dunkel wie das Brom gefärbt ist, so erstarrt diese Flüssigkeit sofort und zeigt im ersten Augenblick eine dunkelrothe Färbung, bei weiterer Abkühlung eine hellrothe, dann eine gelbe und endlich eine lichtlauchgrüne, welche dem Weissen sich nähert. Bei einer Kälte von 60—70° unter Null erscheint diese Materie sicherlich völlig farblos.

Lässt man die beinahe weiss aussehende Substanz von 50° unter Null nur langsam auf 0° steigen, so zeigt sich der Farbenwechsel natürlich in umgekehrter Ordnung, aber in einer noch viel mannichfaltigeren Weise, als diess bei der Abkühlung geschieht. Die Farbenordnung ist nämlich folgende: Nahe zu weiss, lichtlauchgrün, blaugrün, gelb, orange, gelbroth, hochroth, tiefroth, braunroth, wenn eben geschmolzen, schwarzroth. Wahrscheinlich treten bei noch langsamerer Abkühlung alle möglichen Farbenschattirungen auf.

Aus diesen Angaben ersieht man, dass unsere Materie noch viel mehr als das mangansaure Kali den Namen „mineralisches Chamäleon" verdient und wird wahrscheinlich, dass es wenige Substanzen gebe, welche innerhalb einander so nahe liegenden Temperaturgrenzen, einen so reichen Farbenwechsel zeigen.

Brom. Dass das Brom bei 20° unter Null schon merklich heller, als bei 0° aussieht, ist bekannt; im fein zertheilten Zustande hat es nach meinen Beobachtungen bei —50° eine hell-

rothgelbe Farbe, welche wahrscheinlich schon bei etwa 70° unt
Null gänzlich verschwindet.

Kühlt man eine mit dichtem Bromdampf gefüllte Glasröh
bis auf 50° unter Null ab, so erscheint das Brom an den Wa
dungen des Gefässes als fein zertheilter, hell gelbrother Anfl

Sehr leicht zeigt man die Abhängigkeit des lichtauslösche
den Vermögens des flüssigen Broms von seiner Temperatur
einer stark gefärbten Lösung dieses Körpers in Aether. Zw
gleich grosse mit einer solchen Lösung gefüllte Probegläsche
das eine auf 25° unter Null, das andere auf 25° über Null g
bracht, lassen in ihrer Färbung einen schon sehr merklich
Unterschied wahrnehmen; die kältere Lösung ist viel heller
die wärmere.

Chlor. Mit dem flüssigen Chlor habe ich noch keine Ve
suche angestellt, es ist aber kaum daran zu zweifeln, dass da
selbe bei sehr niedriger Temperatur farblos erscheint. Das fe
Chlorhydrat sieht bei 40° unter Null beinahe weiss aus, währe
das mit Chlor gesättigte Wasser ziemlich tiefgelb gefärbt ist.

Was die Dämpfe des Jods, Broms und Chlors betri
so glaube ich aus einigen vorläufig damit angestellten Versuch
folgern zu dürfen, dass auch sie um so dunkler werden, je me
man sie erhitzt.

Diese Thatsachen beweisen, dass die drei letztgenannt
Körper ein Verhalten zum Licht zeigen, ganz ähnlich demjeni
der Untersalpetersäure sowohl, als einer grossen Zahl von M
terien, welche erregten Sauerstoff enthalten.

Und diese Aehnlichkeit ist natürlich einer der wichtigst
Gründe, welche mich bestimmen, das Jod, Brom und Chlor f
zusammengesetzt, d. h. für das zu halten, wofür sie die älte
Chemie angesehen hat.

Wenn nun die oben angegebenen Thatsachen es wahrschei
lich machen müssen, dass der gebundene Sauerstoff in seine
erregten Zustande das Vermögen besitzt, Licht auszulöschen,
fragt es sich, wie in dieser Hinsicht das Ozon selbst, wie d
durch Wärme und Licht chemisch erregte Sauerstoffgas si
verhält. Ist jenes vielleicht gefärbt wie das Chlor u. s. w. un
verursacht es wie die Dämpfe der Untersalpetersäure ungewöhn
liche dunkle Streifen im Spectrum? Zeigt vielleicht das sta
erhitzte und beleuchtete Sauerstoffgas ein ähnliches Verhalten

Leider lässt sich erstere Frage aus denselben Gründen nicht unmittelbar beantworten, weshalb wir noch nichts über die magnetische Beschaffenheit des Ozons zu sagen wissen; denn würde diese Materie im unvermengten Zustande selbst noch stärker als die Bromdämpfe gefärbt sein, so müsste dennoch ein Luftgemeng, das nur $^1/_{5000}$ Ozon enthielte, uns farblos erscheinen.

Möglich ist aber, dass im Spectrum des Lichtes, welches durch eine dicke Schicht stark ozonisirter Luft gegangen, ausser den gewöhnlichen Frauenhofer'schen noch andere dunkle Linien sich wahrnehmen lassen und es ist daher wünschenswerth, dass derartige Versuche angestellt werden.

Ob stark erhitztes und beleuchtetes Sauerstoffgas mehr Licht auslösche als kaltes und minder stark beleuchtetes, darüber haben uns meines Wissens die Physiker noch nichts gesagt. Das Spectrum des Lichtes, welches durch dicke Schichten stark erhitzten Sauerstoffgases gegangen, dürfte hinsichtlich der Frauenhofer'schen Linien ebenfalls bemerkbare Abweichungen vom gewöhnlichen zeigen.

Folgende Thatsachen scheinen mir jedoch darauf hinzuweisen, dass erwärmter und beleuchteter Sauerstoff das Vermögen besitze, in einem merklichen Grade Licht auszulöschen.

1. Der tägliche Augenschein zeigt, dass die Sonne und die übrigen Himmelskörper uns immer und zwar zu verschiedenen Zeiten verschieden gefärbt erscheinen: hellgelb, tiefgelb, rothgelb u. s. w.

Würde das Sonnenlicht einen chemisch erregenden Einfluss auf das atm. Sauerstoffgas ausüben und würde unserer Annahme gemäss der Lichttheil, welcher diese Erregung verursacht, für die Netzhaut unempfindbar werden, so müsste das Sonnenlicht, selbst wenn es auch weiss an die obere Grenze der Atmosphäre gelangte, während seines Durchganges durch letztere eine theilweise Zerstörung erleiden, die um so bedeutender ausfiele, je grösser die Menge des Sauerstoffes gewesen, mit welchem dieses Sonnenlicht in Wechselwirkung gekommen. Von dem Lichte, welches senkrecht durch die Luft geht, würde weniger ausgelöscht werden, als von derselben Lichtmenge, welche schräg einfällt, wie diess z. B. bei Sonnenauf- und Untergang geschieht; weil nämlich im ersteren Falle das Licht mit weniger Sauerstoff

in Wechselwirkung geräth, als im letzteren Falle aus Gründen, die für sich selbst klar sind.

Deshalb müsste uns unter sonst gleichen Umständen die Sonne am Horizonte tiefer gefärbt als die Sonne im Zenith erscheinen, und müsste natürlich auch der Morgen- und Abendhimmel stärker gefärbt aussehen, als der Mittagshimmel.

Dass das Sauerstoffgas vom Lichte als solches erregt wird, gehört jetzt zu den bekanntesten Thatsachen der Chemie.

Insofern aber auch die Wärmestrahlen der Sonne das atm. Sauerstoffgas erregen, müsste unserer Hypothese zufolge die Erhöhung der Temperatur der Luft auch das lichtauslöschende Vermögen der letztern ebenfalls vergrössern, müsste daher unter sonst gleichen Umständen die warme Atmosphäre weniger durchsichtig als die kalte, d. h. der Himmel warmer Tage und Nächte weniger hell als derjenige der kalten sein u. s. w. Wie mir scheint, besteht zwischen diesen Consequenzen meiner Hypothese und der Erfahrung kein Widerspruch.

Setzen wir den Fall, der Sauerstoff der Atmosphäre wäre mit einem Theile ihres Stickstoffs zu Untersalpetersäure verbunden und nehmen wir überdiess an, dass diese Verbindung eine für die Temperaturverhältnisse unserer Erde beständige Gasart wäre, so würden die vorhin angeführten Lichterscheinungen noch in einer viel auffallenderen Weise als wirklich geschieht, stattfinden, in Folge des grossen Einflusses, den die Wärme auf das lichtzerstörende Vermögen der Untersalpetersäure ausübt. In den Polargegenden würde eine solche Atmosphäre vollkommen durchsichtig und farblos sein, in den tropischen Ländern dagegen stark rothgelb gefärbt erscheinen u. s. w.

2. Bekanntlich ist die Ursache der F r a u e n h o f e r'schen Linien noch nicht ermittelt, d. h. weiss man nicht, warum im Sonnenlichte Lichtarten von bestimmter Brechbarkeit fehlen.

Bringt die Sonne die fehlenden Lichtarten gar nicht hervor, oder werden dieselben erst ausgelöscht, während sie ihren Weg durch das Luftmeer nehmen? Ich bin geneigt, letzteres anzunehmen, d. h. zu vermuthen, dass diese Lichtzerstörung auf der oben erwähnten zwischen Sonnenlicht und atmosphärischem Sauerstoff stattfindenden Wechselwirkung beruhe.

Die Erfahrung lehrt uns, dass gewisse Luftarten die Erscheinung der dunklen Streifen des Spectrums in einem ausser-

ordentlich starken Grade zeigen, wie diess z. B. die Dämpfe der Untersalpetersäure thun, und die Erfahrung lehrt ferner, dass namentlich mit der Erhöhung der Temperatur auch das Vermögen dieser Dämpfe sowohl Licht im Allgemeinen auszulöschen, als auch jene dunkeln Linien des Spectrums zu erzeugen, sich vergrössert.

Ich habe mich bemüht, weiter oben zu zeigen, dass dieses Verhalten der Untersalpetersäure zum Lichte mit dem erregten Zustande des in ihr enthaltenen Sauerstoffes auf das Innigste zusammenhänge.

Da nun erfahrungsgemäss auch das gewöhnliche Sauerstoffgas mit steigender Erwärmung und Beleuchtung immer stärker chemisch erregt wird, so nehme ich natürlich an, dass nicht nur dessen lichtauslöschendes Vermögen im Allgemeinen, sondern auch seine Fähigkeit, das Frauenhofer'sche Phänomen hervorzubringen insbesondere, mit der Stärke seiner (des Sauerstoffes) Insolation wachse.

Hieraus würde folgen, dass je nach dem senkrechteren oder schrägeren Wege, den eine gegebene Lichtmenge durch die Atmosphäre gegen die Erde nimmt, auch die Veränderung, welche dieses Licht mit Bezug auf die Frauenhofer'schen Linien erleidet, verschieden sei. Unter sonst gleichen Umständen müsste, wie man leicht einsieht, das Morgen- und Abendlicht genannte Linien stärker entwickelt zeigen, als diess das Licht der Mittagssonne thut. Die Versuche einiger Physiker haben dargethan, dass dem in der That auch so sei.

Bei genauerer Untersuchung des Spectrums in verschiedenen Ländern dürfte es sich herausstellen, dass unter sonst gleichen Umständen die Frauenhofer'schen Linien in heissen Gegenden zahlreicher und stärker als in kalten auftreten.

3. Es ist schon ihrer Allgemeinheit halber die Thatsache höchst auffallend, dass bei der Verbrennung keines einzigen Körpers in atm. Luft oder Sauerstoffgas rein weisses Licht entsteht und dasselbe immer mehr oder weniger, so oder anders gefärbt ist.

Sollte nicht ausser der verbrennenden Substanz selbst auch noch die erhitzte, d. h. chemisch stark erregte Sauerstoffschicht, von welcher jene immer umgeben ist, eine wesentliche Ursache der Färbung des Lichtes sein, das sich in Folge der Verbren-

nung entwickelt, d. h. sollte nicht diese erhitzte Sauerstoffschicht einen Theil des erzeugten Lichtes sofort wieder auslöschen und eben dadurch die fragliche Färbung mit veranlassen?

Ich bin um so eher geneigt, diess zu vermuthen, als die Erfahrung lehrt, dass die Farbe des Lichtes, welches ein und eben derselbe in Verbrennung begriffene Körper entwickelt, mit seiner eigenen Temperatur und derjenigen seiner nächsten Umgebung wechselt. Denken wir uns einen Körper, der vollkommen weisses Licht ausstrahlt, in die Mitte einer Atmosphäre von gasförmiger Untersalpetersäure gestellt und nehmen wir an, durch irgend eine Ursache werde die Temperatur dieser Atmosphäre bald höher, bald niedriger, so müsste das durch die letztere gehende Licht nach der jeweiligen Temperatur bald schwächer bald stärker ausgelöscht werden und somit auch der leuchtende Körper bald heller, bald dunkler, bald gelb, bald rothbraun u. s. w. erscheinen.

Unter unserm leuchtenden Körper können wir uns irgend eine in Verbrennung begriffene Materie z. B. Phosphor, und unter unserer Atmosphäre von Untersalpetersäure die mehr oder minder erhitzte Sauerstoffschicht denken, von welcher die verbrennende Substanz umlagert ist.

Noch liessen sich manche andere Erscheinungen anführen, welche zu Gunsten der Annahme sprechen, dass der erregte Sauerstoff Licht auszulöschen vermöge; ich will aber für jetzt diese Betrachtungen nicht weiter ausdehnen, mir vorbehaltend, später auf den Gegenstand wieder zurückzukommen.

Sollte besagte Annahme gegründet sein, so sieht man leicht ein, dass dem Sauerstoff ein grosser Antheil nicht nur an den electrischen und magnetischen Erscheinungen, sondern auch an Lichtphänomenen, welche auf der Erde und in der Atmosphäre stattfinden, zuzuschreiben wäre und dieser Elementarstoff somit auf dem Gebiete der Physik wie auf demjenigen der Chemie eine äusserst wichtige und durchgreifende Rolle spiele. Eine grosse physikalische Bedeutung hat der Sauerstoff bereits durch die Entdeckung Faraday's erlangt, die uns zeigt, dass dieser Körper einen starken Einfluss auf die terrestrisch magnetischen Erscheinungen ausübt.

Ich gebe indessen gerne die Möglichkeit zu, dass meine Annahme irrig sei und die in dieser Abhandlung besprochenen

scheinungen von einer anderen als der von mir vermutheten sache herrühren. Wie es sich aber auch mit der Richtigkeit r Ansicht verhalten mag, welche ich über die Beziehungen s Sauerstoffes zur Electricität, zum Magnetismus und zum hte hege, so viel ist jedenfalls gewiss, dass zwischen diesen gen sehr bestimmte Verhältnisse bestehen, deren genaue Ertelung kaum fehlen kann, Chemie und Physik unter einander l enger zu verknüpfen, als diess bisher der Fall gewesen ist. ftet meine Arbeit auch keinen andern Nutzen als den: den en oder anderen unbefangenen Chemiker zu überzeugen, dass r Fortschritt seiner Wissenschaft mehr auf physikalischem als n chemischem Wege zu bewerkstelligen sei und das reichste ld der Forschung für ihn da liege, wo die Gebiete der Cheie und Physik zusammengrenzen, so ist dieselbe nicht gänzch vergeblich gewesen.

III.

Ueber den Farbenwechsel des Schwefels.

Wie der Schwefel in vielen seiner chemischen Verhältnisse em Chlor, Brom und Jod gleicht, so auch in manchen seiner hysikalischen Eigenschaften.

Alle vier Körper sind schlechte Wärme- und Electricitätsiter, alle sind diamagnetisch, alle sind in ihrem festen, flüssigen nd luftigen Zustande gefärbt; wie die Dämpfe des Chlors, roms und Jods vermehrt auch der dampfförmige Schwefel ie dunkeln Linien des Spectrums; alle zeigen aber namentlich rin ein gleiches Verhalten, dass sie ähnlich so vielen Sauerffverbindungen mit ihrer Temperatur die Färbung verändern.

Schon längst weiss man, dass der Schwefel in der Hitze ch tiefer färbt, meine Versuche haben gezeigt, dass dieser Körr bei jedem Temperaturwechsel seine Farbe verändert.

Lässt man in einem Probegläschen kleine Stücke durchhtigen krystallisirten Schwefel bis auf 50° unter Null abkühn, so erscheinen dieselben beinahe farblos, wenn verglichen t gleichen Schwefelstückchen von 0° und diese sehen wieder hr blass aus gegen ähnlichen Schwefel von 100°. Natürlich igt auch der gewöhnliche Schwefel, die Schwefelblüthe u. s. w. nen solchen Farbenwechsel. Letztere ist bei 50° unter Null iss, bei 100° über Null stark gelb.

Dass der geschmolzene Schwefel um so dunkler wird, mehr man ihn erhitzt und bei seinem Siedepuncte flüssige Brome gleicht, ist wohl bekannt. Aus meinen Versuchen glaub ich abnehmen zu dürfen, dass auch der Schwefeldampf um tiefer sich färbt, je höher seine Temperatur geht.

Mit Bezug auf Farbenveränderung findet eine auffallen Aehnlichkeit zwischen Schwefel und Untersalpetersäure sta Wie oben angeführt, ist letztere bei 50° unter Null vollkomm weiss, bei 30—40° strohgelb, zwischen 20—30° citronengel wenn eben geschmolzen lichthoniggelb, bei 0° tiefer gelb, b 25° über Null rothbraun.

Man darf, ohne von der Wahrheit sich weit zu entferne annehmen, dass von 70° unter Null bis zu 200° über Null d Schwefel den gleichen Farbenwechsel zeigt, welchen wir an d Untersalpetersäure zwischen 50° unter Null und 25° über N wahrnehmen.

Wie eine jodhaltige Jodkaliumlösung, so verhält sich a eine schwefelhaltige Schwefelkaliumlösung: je mehr diese erh wird, um so dunkler färbt sie sich auch, je niedriger ihre Te peratur, um so heller ihre Färbung. Eine bei 0° gelbe Lösu sieht bei 100° tiefblutroth aus.

Wohl bekannt ist auch, dass sehr viele Schwefelmet ähnlich den Oxyden in der Hitze dunkler erscheinen und me Versuche zeigen, dass beide Klassen von Verbindungen a darin sich gleichen, dass sie um so weniger Licht auslöschen, tiefer man ihre Temperatur erniedriget.

Wie es so gut als gewiss ist, dass viele bei gewöhnlic Temperatur schon stark gefärbte Sauerstoffverbindungen farb werden, wenn man sie nur gehörig abkühlt, so dürfen wir ka daran zweifeln, dass diess mit manchen, wo nicht mit allen färbten Schwefelmetallen der Fall sein werde.

Welche Folgerungen nun aus dem ganzen Complex Aehnlichkeiten ziehen, welcher zwischen Schwefel, Sauerst Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure und so vielen Sauerst und Schwefelverbindungen sich zeigt?

Entweder sind der Schwefel, das Chlor, Brom und einfache Körper, wie der Sauerstoff und nehmen wir für die Fall an, dass alle diese elementaren Substanzen das Vermö

t einander theilen, um so zerstörender auf das Licht einzu-
wirken, je höher der Grad ihrer chemischen Erregtheit geht.

Oder aber wir nehmen an, dass der Schwefel, das Chlor, Brom und Jod oxydirte Körper seien und ihr Licht zerstörendes Vermögen wie die Untersalpetersäure, Chromsäure, Quecksilberoxyd u. s. w. ihrem Sauerstoffgehalt verdanken.

Obgleich die erste Ansicht die weniger gewagte zu sein scheint, so neige ich mich doch zur letztern hin aus bereits schon angegebenen und später noch zu entwickelnden thatsächlichen Gründen.

XXVIII.

Ueber das Vorkommen von Borsäure in dem Wasser des Kochbrunnens zu Wiesbaden.

Von

Prof. **Dr. R. Fresenius.**

Borsäure ist bis jetzt, ausser im Tinkal und einigen wenigen anderen Mineralien, nur in dem Wasser der durch vulkanische Dämpfe erhitzten Lagunen im Toskanischen und in der Salzsoole zu Stassfurth gefunden wurden. Bei den zahlreichen Untersuchungen von Mineralwässern aller Art, welche in älterer, neuerer und neuester Zeit ausgeführt worden sind, wurde in der Regel gar nicht darauf geprüft, vielleicht mit deshalb, weil die wenig scharfe Reaction mit Weingeist und Schwefelsäure nur geringe Hoffnung gab, kleine Spuren von Borsäure zu entdecken.

H. Rose hat nun in seinem ausführlichen Handbuche der anal. Chem. in den Zusätzen zu Bd. I, pag. 946, wie auch auf pag. 919 auf eine Methode zur Entdeckung der Borsäure hingewiesen, welche empfindlicher ist als die Weingeistprobe und darin besteht, dass man die Flüssigkeit, in welcher ein borsaures Salz vermuthet wird, mit Salzsäure ansäuert, ein Streifchen Curcumapapier eintaucht und dieses trocknet. Bei Anwesenheit von Borsäure nimmt der eingetauchte Theil rothbraune Farbe an.

Nachdem ich diese Methode geprüft und gefunden hatte, dass die sehr charakteristische rothbraune Färbung des Curcu-

mapapiers selbst dann noch sichtbar wird, wenn man 1 Th. krystallisirten Borax in 1000 Th. Wasser löst, säumte ich nicht, das hiesige Kochbrunnenwasser auf einen Gehalt an Borsäure zu prüfen*), indem es mir nicht unwahrscheinlich erschien, dass solche in denjenigen Mineralwassern in Spuren vorkommen werde, welche durch ihre hohe Temperatur bethätigen, dass sie aus tieferen Schichten des Erdbodens zu Tage kommen, oder etwa auch unter Mitwirkung vulkanischer Dämpfe entstehen.

Das Verfahren, welches ich befolgte, war im Wesentlichen das von H. Rose a. a. O. pag. 919 angegebene.

30 Pfund Wasser wurden mit reinem kohlensauren Natron bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, dann in einem kupfernen Kessel kochend eingedampft. Als etwa noch 1 bis 2 Pfd. Flüssigkeit übrig war, wurde heiss in eine Porcellanschale filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure fast gesättigt und kochend auf etwa $^1/_4$ eingedampft. Durch Abfiltriren der heissen Flüssigkeit schied man das auskrystallisirte Kochsalz ab. Das Filtrat wurde nun, da es ein wenig Kupfer enthielt, mit Salzsäure schwach angesäuert, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, 12 Stunden stehen gelassen, dann abfiltrirt. Das so erhaltene Filtrat, mit Curcumapapier geprüft, gab zwar schon eine sehr geringe rothbraune Färbung beim Trocknen; dieselbe konnte mich jedoch noch nicht überzeugen. Die Lösung wurde deshalb wiederum mit ein wenig kohlensaurem Natron übersättigt, neuerdings eingedampft, bis nur noch etwa 2 Loth Flüssigkeit vorhanden waren, dann heiss abfiltrirt. Als ich nun mit dieser Flüssigkeit, nachdem sie mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt war, Curcumapapierstreifchen tränkte und bei 100° trocknete, wurden sie nicht bloss schwach, sondern ziemlich stark und sehr deutlich rothbraun und zeigten ganz dieselbe charakteristische Farbe, welche unter gleichen Verhältnissen mit einer verdünnten Boraxlösung erhalten wird.

Ich verdampfte nun zwei Drittel der Lösung zur Trockne,

---

*) Bei der von mir 1850 angestellten ausführlichen Untersuchung des Kochbrunnenwassers (Chem. Untersuch. der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau, I. der Kochbrunnen zu Wiesbaden, — Wiesb. bei C. W. Kreidel) hatte ich aus dem oben angeführten Grunde eine Prüfung auf Borsäure unterlassen.

rsetzte mit Weingeist und Schwefelsäure, erhitzte und entzünte. Die Flamme erschien zwar beim flackernden Brennen ht grün, als man sie aber ausblies und die Dämpfe wieder tzündete, konnte jedesmal eine gelbgrüne Färbung der Flammränder wahrgenommen werden.

Um jeglicher Täuschung vorzubeugen, wurde jetzt eine Par- des nämlichen kohlensauren Natrons, welches beim Abdampfen gesetzt worden war, nach Zusatz von Wasser mit Salzsäure st neutralisirt, das Kochsalz in der Siedehitze auskrystallisirt, r letzte Rest Flüssigkeit abfiltrirt und nach dem Ansäuern mit lzsäure mit Curcumapapier geprüft. Die Streifchen blieben ch dem Trocknen rein gelb, zum Beweis, dass die verwendeten eagentien frei von Borsäure waren.

Bei der grossen Unvollkommenheit der bis jetzt bekannten ethoden zur quantitativen Bestimmung der Borsäure, musste h vor der Hand auf eine Gewichtsbestimmung der im Kochrunnenwasser vorhandenen Spur verzichten.

Es dürfte in geologischer Hinsicht von Interesse sein, zu tersuchen, ob — wie ich vermuthe — auch andere heisse uellen Borsäure enthalten. Die nachstehende Notiz meines üheren Assistenten, des Herrn Robert Wildenstein von achen, bestätigt bereits meine Vermuthung in Bezug auf die achener Thermen.

XXIX.

Ieber das Vorkommen der Borsäure in der Aachener Kaiserquelle.

Von

Robert Wildenstein in Aachen.

Meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Prof. Fresenius, elang es vor Kurzem die Borsäure als Bestandtheil des Wiesadener Kochbrunnens aufzufinden, und unternahm ich — hierlurch angeregt — die nachstehende Untersuchung.

Liebig führt bei den letzten Analysen der Aachener Mineralquellen (s. d. S. 4) folgende Stelle an: „Ein Versuch auf Borsäure gab ein negatives Resultat.“

Verfährt man jedoch nach der neuerdings von H. Rose angegebenen Methode, nach der die Flüssigkeit, welche das borsaure Salz enthält, mit Salzsäure angesäuert wird und in dieselbe Streifchen Curcumapapier zur Hälfte eingetaucht, dann getrocknet werden, (ist Borsäure vorhanden, so erscheinen dieselben an der eingetauchten Stelle rothbraun), so fällt es nicht schwer, die Gegenwart der Borsäure in der hiesigen Kaiserquelle darzuthun.

Zum Behufe dampfte ich 50 Pfd. Mineralwasser in einem kupfernen Kessel bis auf 2 Pfd. ein, filtrirte, neutralisirte fast mit Salzsäure, dampfte kochend ein, bis etwa noch $\frac{1}{2}$—$\frac{1}{4}$ Pfd. Flüssigkeit geblieben, filtrirte heiss vom ausgeschiedenen Kochsalz ab, sättigte mit Schwefelwasserstoff, liess einige Stunden ruhig stehn, filtrirte, dampfte nochmals kochend ein, bis nur noch circa 1 Loth Flüssigkeit vorhanden und filtrirte wieder. $\frac{1}{3}$ der so erhaltenen Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und wie oben mit Curcumapapier-Streifchen geprüft. Dieselben erschienen, nach dem Trocknen auf Uhrgläsern bei 100°, an der eingetauchten Stelle sehr deutlich rothbraun gefärbt. Die übrigen $\frac{2}{3}$ wurden kochend zur Trockne abgeraucht, mit Weingeist und concentrirter Schwefelsäure übergossen und angezündet. Die bei gehöriger Vorsicht deutlich zu bemerkende grüne Färbung der Flamme bestätigte mir unzweifelhaft das gefundene Resultat.

Sämmtliche Versuche wurden wiederholt und setzte mich ein vollständig eingerichtetes Laboratorium in Stand, dieselben mit der nothwendigen Vorsicht und Genauigkeit ausführen zu können.

Bei der grossen Aehnlichkeit der hiesigen Quellen in der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung, darf man wohl mit Recht auch auf die Anwesenheit der Borsäure in den übrigen Quellen schliessen.

XXX.

Ueber ein neues Mittel Spuren von Jod und Jodüren zu erkennen, und die Bromüre von beigemischtem Jod oder Jodüren zu trennen.

Von

Grange.

(*Compt. rend. XXXIII,* 627.)

Bei der Aufsuchung eines bequemen Mittels, die Gegenwart der Jodüre in den Wässern zu erkennen, fand ich folgendes Verfahren.

Man kann die Gegenwart von Jodkalium in einer jeden nicht gefärbten Flüssigkeit, die ohngefähr fünf Milliontel davon enthält, erkennen, wenn man zu einigen Grammen dieser Flüssigkeit einige Tropfen Stärkemehllösung setzt und dann einige Blasen von Untersalpetersäure zutreten lässt. Die Reaction erscheint unmittelbar, die Flüssigkeit wird bei einem Gehalt von höchstens fünf Milliontel schwach rosenroth violett; ist in der Flüssigkeit ein Hunderttausendtheil Jodkalium enthalten, so wird sie lebhaft blau.

Die Gegenwart alkalischer Salze verändert diese Erscheinungen nicht; sobald die Flüssigkeit sauer wird, erscheint die Reaction.

Die Gegenwart von Kalksalzen und besonders die vom Chlorür und Sulphat verändert etwas die Reaction; in diesem letztern Falle nimmt die Jodstärke bei sehr geringer Menge von Jod, eine mehr violette und blassere Farbe an.

Wenn die Reaction nicht sehr deutlich ist, so muss man die Flüssigkeit einige Zeit sich selbst überlassen; es bildet sich dann ein geringer Absatz von rosenroth violetter Jodstärke.

Die Flüssigkeiten, welche ich zu diesen Versuchen anwandte, waren mit der grössten Sorgfalt titrirt, und ich habe ihnen alle Salze zusammen oder einzeln zugemischt, welche man gewöhnlich in den Wässern antrifft.

Die Flüssigkeiten, welche ein Hunderttausendtel eines Jodürs enthalten, geben eine sehr deutliche Reaction (lebhaft blau); die, welche ein fünf Milliontel enthalten, färben sich rosaviolett; die, welche ein Milliontel und noch weniger enthalten, geben keine deutliche Reaction. In diesem Falle bediene ich mich, nach Rabourdin, des Chloroforms. In die zu prüfende Flüssigkeit wird ein Strom von Untersalpetersäure geleitet, oder sie wird mit Salpetersäure versetzt, welche eine grosse Menge von Untersalpetersäure enthält; alsdann wird etwas Chloroform hinzugegossen, welches sich rosenroth färbt, wenn durch Schütteln der Flüssigkeit das Chloroform den grössten Theil des in Freiheit gesetzten Jods aufgelöst hat. Das Chloroform färbt sich rosenroth und violett, wenn es eine kleine Menge Jod in Auflösung enthält, orange, wenn es eine kleine Menge Brom enthält. Wenn man sich einer starken Säure, der Salpetersäure oder der gewöhnlichen Schwefelsäure bedient, so werden die Bromüre zum Theil zersetzt und färben das Chloroform. Die Färbung würde demnach nicht die Gegenwart einer sehr geringen Menge Jod erkennen lassen; in diesem Falle setzt man bei Gegenwart dieses Chloroforms einige Tropfen Kalilösung hinzu; das Chloroform, welches seine eigenthümliche Farbe wieder erhält, wird abgegossen; durch Zusatz von Amylumlösung und einiger Blasen von Untersalpetersäure nimmt die sauer gewordene Flüssigkeit sogleich ihre charakteristische Farbe an. Dadurch ist es sehr leicht, die Gegenwart von Jodkalium im Wasser, welches nur ein Zehnmilliontel enthält, zu erkennen; auf diese Weise konnte ich direct und ohne Verdampfung die Gegenwart von Jodkalium oder Jodnatrium in fliessenden Wässern und selbst in der Seine nachweisen, indem ich ein Liter von angesäuertem Wasser mit einer kleinen Menge Chloroform wusch.

Durch die Untersalpetersäure ist es leicht, aus Auflösungen, welche Bromüre enthalten, die geringsten Mengen von Jod auszuscheiden, da die Jodüre allein zersetzt werden.

Auf dieselbe Weise wie durch die Untersalpetersäure das Jod nachgewiesen werden kann, dient das Jodkalium, um die geringsten Spuren eines salpetrigsauren Salzes aufzufinden, vermittelst Amylumlösung und einiger Tropfen mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Wassers.

Sind organische Stoffe oder durch organische Stoffe gefärbte [Flü]ssigkeiten zu untersuchen, so müssen diese Stoffe stets durch [Ein]äschern bei Gegenwart einer kleinen Menge Kali zerstört [we]rden; das Jodkalium wird durch Auslaugen der Asche aus[ge]zogen.

Wenn die Flüssigkeit nach dem Verdampfen einer gewissen [Me]nge Wasser nicht wenigstens ein viertel Milligrm. enthält, was [seh]r selten der Fall ist, so ist die Bestimmung durch die Wage [un]möglich. Man ist dann genöthigt, die Reactionen unter sich [zu] vergleichen; allerdings können bei der Vergleichung einer [gr]ossen Anzahl von Trinkwässern nur dann die Resultate als [hi]nreichend annähernd betrachtet werden, wenn die Versuche [vo]n der nämlichen Person gemacht und die grössten Vorsichts[ma]assregeln angewendet worden sind.

Auf die angeführte Weise habe ich viele Trinkwässer analy[si]rt; diese Analysen sind aber noch nicht zahlreich genug, um [si]e der Oeffentlichkeit übergeben zu können. Ich bemerke [abe]r im Voraus, dass ich im Allgemeinen die von Chatin [au]fgefundenen Thatsachen bestätige; nämlich die Seltenheit des [Jo]ds in den Schneewässern und den Bächen der höheren Berge, [un]d sein reichliches Vorkommen in den Flüssen, welche unsre [gr]össen hydrographischen Bassins bewässern.

XXXI.

Ueber das Doppelcyanür von Kalium und Silber und über seine Rolle bei der electrochemischen Versilberung.

Von

H. Bouilhet.

(Auszug vom Verfasser.)

(*Compt. rend. XXXIII*, 613.)

Wenn irgend ein Silbersalz mit Cyankalium in Berührung kommt, so bildet sich ein käsiger Niederschlag von Cyansilber

und ein Kalisalz; durch einen Ueberschuss des Fällungsmittel wird der Niederschlag wieder gelöst, und man erhält ein krystallisirbares Doppelcyanür von Kalium und Silber.

Aus einer verdünnten Flüssigkeit krystallisirt dieses Salz in kleinen vollkommen abgesonderten Rhomboedern. Ihre Formel ist nach Glassford und Napier

$$KCy, AgCy + HO.$$

In einer concentrirten Flüssigkeit bildet es kleine hexagonale Tafeln, welche kein Wasser enthalten. Ihre Formel ist

$$KCy, AgCy.$$

Beide Salze reagiren auf die mit ihnen in Berührung gebrachten Körper ganz auf dieselbe Weise. Ich werde eine der merkwürdigsten Eigenschaften ihrer Auflösung hier anführen, welche man schon lange gekannt hat.

Unterwirft man sie dem Einflusse einer Säule, so schlägt sich auf das am negativen Pole befindliche Metall eine anhaftende, dünne Lage von metallischem Silber nieder, und es löst sich von der am positiven Pole befindlichen Metallplatte eine dem niedergeschlagenen Silber fast aequivalente Menge.

Man weiss auch, dass Silbersalze mit gelbem oder rothem Blutlaugensalz Auflösungen geben, welche unter dem Einfluss der Säule auf dieselbe Weise zersetzt werden.

Es ist aber wichtig zu erfahren, ob bei diesen Salzen es nicht, eben so wie beim ersteren Falle, die Lösung des Cyankalium sei, welche die Versilberung bewirke, und ob in den mit den Verbindungen der Eisencyankalium gebildeten Flüssigkeiten das Eisen ein wesentliches Element zum Gelingen der Operation sei, wie einige Chemiker, vorzüglich Ruolz und Flandin glauben.

Ich bereitete eine zum Versilbern geeignete Flüssigkeit, in folgenden Verhältnissen:

Gelbes Blutlaugensalz	1 Theil,
Cyansilber	8 Theile.

Die Auflösung erfolgte nach einiger Zeit, unter Bildung eines blauen Niederschlages; nach dem Abfiltriren war sie farblos und enthielt ein krystallisirbares Salz.

Diese Auflösung versilberte, die qualitative Analyse ergab mir Cyan, Kalium und Silber.

Das Eisen war demnach vollständig entfernt.

Es blieb noch übrig, das Verhältniss ihrer Zusammensetzung zu kennen und ihre Formel zu erfahren.

Durch Bestimmung des Silbers als Chlorsilber, des Kalis als schwefelsaures Kali, des Kohlenstoffs und des Stickstoffs durch Verbrennen der Substanz mit chromsaurem Bleioxyd, erhielt ich folgende Resultate:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Silber	54,33	1	54,27
Kalium	19,63	1	19,60
Cyan	26,65	2	26,13
	100,61		100,00

Die Formel des Salzes war demnach:

$$KCy, AgCy.$$

Diese Formel ist um so gewisser, da, wenn man das Gewicht des Doppelcyanürs aus dem in der Analyse gefundenen Gewicht des schwefelsauren Salzes berechnet, erhalten wird

$$0{,}634 : x = 243 : 199$$

$$x = 0{,}519$$

Die berechnete Zahl 0,519 anstatt der angewandten Zahl 0,520, zeigt ganz deutlich, dass die Formel dieses Salzes KCy, AgCy ist.

Hieraus geht offenbar hervor, dass das Wirksame bei der Versilberung, bei Anwendung von gelbem Blutlaugensalz, das Doppelcyanür des Kalium und des Silbers ist. Durch welche Reaction es sich gebildet hat, habe ich auf experimentalem Wege nachzuweisen gesucht.

Wenn ein Silbersalz mit Kaliumeisencyanür in Berührung kommt, so bildet sich ein Kalisalz und Silbereisencyanür. Letzteres ist sehr unbeständig; es zersetzt sich leicht an der Luft in Eisencyanür und Silbercyanür.

Dieses Silbercyanür wirkt selbst wie ein Silbersalz und bildet wieder Silbereisencyanür und ein Kalisalz, welches hier das Cyankalium ist.

Dieses letztere, in Berührung mit dem Silbercyanür, bildet das Doppelsalz, welches ich gefunden habe, das allein löslich ist, während die übrigen Elemente als Niederschlag zurückbleiben oder sich nach dem Erkalten niederschlagen.

Wenn die Reaction bei Abschluss der Luft vor sich geht, so bleibt der Niederschlag grau; in Berührung mit der Luft wird er blau. Mit einer Säure oder mit Chlor behandelt wird

er stärker blau; durch Kali wird er braun; das wäre demnach das Protocyanür des Eisens.

Die Reaction kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$2AgCy + FeK_2Cy_3 = 2KCy, AgCy + FeCy.$$

Ich habe diese Untersuchungen mit dem rothen Blutlaugensalz wiederholt; ich bereitete die Flüssigkeiten auf dieselbe Weise, die Resultate waren die nämlichen:

Das Eisen wurde entfernt und die Flüssigkeit versilberte noch.

Die Analyse des krystallisirten Salzes ergab mir:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Silber	53,98	1	54,27
Kalium	19,68	1	19,60
Cyan	26,68	2	26,13
	100,34		100,00

Wenn man das Gewicht des Doppelcyanürs aus dem Gewicht des gefundenen schwefelsauren Salzes berechnet, so erhält man

$$533 : x = 243 : 199$$
$$x = 0,438.$$

0,438 die berechnete Zahl, anstatt 0,440 der angewandten, zeigt ganz deutlich, dass die Formel des Salzes KCy, AgCy ist. Demnach ist es bei Anwendung von rothem oder gelbem Blutlaugensalz, oder von Cyankalium, das Doppelcyanür des Kalium und des Silbers, welches die Versilberung bewirkt.

Wenn die Reaction bei Abschluss der Luft geschieht, so wird der Niederschlag ziegelroth unter Entwicklung von Cyanwasserstoff; der Niederschlag war nur Eisenoxyd.

Zufolge der letzten Reactionsproducte, nämlich des Kaliumsilbercyanürs und des Eisenoxydes, deren Bildung durch folgenden Vorgang erklärt werden kann:

$$Fe_2Cy_3 + 3HO = Fe_2O_3 + 3CyH$$

kann man schliessen, dass die Reaction auf dieselbe Weise, wie beim gelben Blutlaugensalz geschehe; nur wird sich anstatt des Eisencyanürs, wie im ersten Falle, das Eisencyanid bilden. Die Reaction kann durch die Formel ausgedrückt werden:

$$3AgCy + K_3Cy_3Fe_2Cy_3 = Fe_2Cy_3 + 2KCy, AgCy.$$

Man ersieht auch hieraus, dass das Silber, nicht eigentlich das Eisen dieser Cyanverbindungen fällt; aber in Folge der all-

meinen Reaction der Metallsalze auf die Cyanoferride, und des ankalium auf das Cyanoferrid des Silbers, wie sie von Glassrd und Napier nachgewiesen ist, verbindet sich das Silbermür mit dem Cyankalium, welches es in Freiheit gesetzt hatte.

Wenn ich mit diesen drei ganz einfach in Wasser gelösten ben versilberte, so erhielt ich identische Resultate.

Wird demnach zum Versilbern eine Auflösung von Cyanber oder irgend einem andern Silbersalz in Cyankalium, Kameisencyanür oder Kaliumeisencyanid angewendet, so hat man Lösung ein und dasselbe Salz, nämlich das Kaliumsilberyanür.

In allen drei Fällen wirkt die Auflösung auf gleiche Weise; ie Versilberung ist dieselbe, besitzt dieselben Eigenschaften, bgleich die Körper, welche zu ihrer Erzeugung dienten, verchiedene Eigenschaften hatten.

XXXII.

Ueber eine neue Bereitungsart von photographischem negativen Papier.

Von

Gust. Legray.

(*Compt. rend. XXXIII*, 643.)

Diejenigen, welche sich mit der Photographie auf Papier eschäftigen, kennen die Schwierigkeit, Papiere von guter Beschaffenheit zu erhalten, welche die erforderlichen chemischen äparate gleichmässig annehmen. Nach vielen Versuchen geng es mir, fast allen Papieren eine Planirung zu geben, welche esen Uebelstand aufhebt. Diese neuen Papiere bieten hinsichth der Sicherheit und Leichtigkeit der Operationen so viele ortheile, dass ich ihre allgemeine Aufnahme nicht bezweifle.

Der Stoff zum Planiren ist das weisse Wachs. Man schmilzt sselbe in einer grossen flachen Schaale bei 100° und taucht s Papier hinein, bis es vollkommen getränkt ist. Nach dem Hersnehmen wird das Blatt zwischen doppeltes Fliesspapier gegt und dieses mit einem mässig warmen Eisen überstrichen, mit das überschüssige Wachs in das Papier eindringt. Ein

gut bereitetes Blatt darf an seiner Oberfläche keinen glänzenden Punkt zeigen und muss vollkommen durchsichtig sein.

Dieses Wachspapier wird eingetaucht in eine heisse Auflösung aus

Reiswasser	1000	Grm.
Milchzucker	40	„
Jodkalium	15	„
Cyankalium	0,80	„
Fluorkalium	0,50	„

Nach einer halben Stunde wird das Blatt herausgenommen und, an einer Ecke aufgehängt, getrocknet.

Das Blatt wird alsdann in eine klare Auflösung von essigsalpetersaurem Silberoxyd eingetaucht, welche man erhält aus

Destillirtem Wasser	300	Grm.
Salpetersaurem Silberoxyd	20	„
Krystallisirbarer Essigsäure	24	„
Beinschwarz	5	„

Das Beinschwarz macht das Papier empfindlicher und entfärbt die Auflösungen, welche bereits angewendet worden sind.

Das Blatt muss drei Minuten in dieser Auflösung bleiben und um die Berührung der Flüssigkeiten zu sichern, werden die beiden Oberflächen des Blattes mit einem Pinsel gerieben. Das Papier wird alsdann mehrere Male mit destillirtem Wasser abgewaschen und endlich zwischen Fliesspapier gut getrocknet.

Nach diesen beiden Vorbereitungen kann das Papier unmittelbar in die Camera obscura gebracht werden. Es lässt sich an einem dunklen Orte ohne Veränderung länger als 14 Tage aufbewahren und besitzt daher vor allen andern bis jetzt bekannten photographischen Papieren grosse Vorzüge. Nachdem es in der Camera obscura gewesen ist, hat man nicht nöthig, unmittelbar das Bild durch die Gallussäure erscheinen zu lassen. Man kann ohne Nachtheil bis zum übermorgenden Tag warten. Man sieht, wie sehr dieses neue Verfahren die Arbeiten auf der Reise erleichtert.

Die Auflösung der Gallussäure besteht aus einem Gramm Gallussäure, 5 Decigrammen salpetersaurem Silberoxyd, 200 Grammen destillirtem Wasser. Das Bild wird wie gewöhnlich mit unterschwefligsaurem Natron fixirt.

Der Verfasser legte eine Reihe von Bildern der Akademie vor, welche nach seinem Verfahren erhalten waren. Die Aus-

…rung ist so leicht, dass er bei einem von der Commission für die historischen Monumente ihm ertheilten Auftrage oft 25 bis 30 Bilder in einem Tage lieferte.

XXXIII.

Ueber die durch die Atmosphärilien und durch die Infiltration der Wässer bewirkten Veränderungen der geschichteten Gesteine.

Von

Ebelmen.

(Auszug vom Verfasser.)

(*Compt. rend. XXXIII*, 678.)

Diese Abhandlung schliesst sich an die in den Jahren 1845 und 1848 veröffentlichten, über die Zersetzung der Silicate, an.

Durch die Vergleichung des natürlichen Gesteins mit dem veränderten konnte ich auf chemischem Wege die Natur und das Verhältniss der Elemente, welche durch die Zersetzung verschwinden, eben so wie die Ursachen, welche letztere herbeigeführt haben mochten, bestimmen. Es schien mir, als ob man mit eben so grosser Bestimmtheit die Beziehungen zwischen den pyrogenen Gesteinen und denjenigen feststellen könnte, welche, wegen ihrer Schichtung, wegen der in ihnen enthaltenen organischen Ueberreste, offenbar einen hydrogenen Character an sich tragen. Ich zeigte endlich, welchen wichtigen Einfluss diese Erscheinungen von Zersetzung auf die Zusammensetzung der Erd-Atmosphäre ausüben.

Die in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen beziehen sich alle auf die geschichteten Gesteine. Die Gesteine, welche sie bilden, werden durch die Atmosphärilien auf zweierlei Weise aufgelockert und zerstört, auf mechanischem und auf chemischem Wege. Die auf mechanischem Wege erzeugten Veränderungen, die mit Sorgfalt von den neuern Geologen studirt worden sind, sind in dieser Arbeit unberücksichtigt geblieben. Mir schien es aber, als ob bisher der chemischen Einwirkung, welche die Atmosphäre auf die Gesteine ausübt, nicht die ganze Wichtig-

keit zugeschrieben worden sei, welche sie verdient. Ich hoffe durch einige Thatsachen auf das Interesse hinzuweisen, welches für die Geologen das Studium der Gesteine in dieser neuen Richtung gewinnt.

Die chemischen Einwirkungen, mit denen wir uns beschäftigen, erzeugen zwei ganz verschiedene Resultate. Bald löst sich das Gestein mehr oder minder vollständig durch die verlängerte Einwirkung der infiltrirenden Gewässer; bald wird nur eine einfache Veränderung in dem petrographischen Ansehen des Gesteines bewirkt, durch die Zersetzung eines in ihm enthaltenen Minerals.

Ich habe die Erscheinungen der Auflösung an dem Gypsterrain und dem Kalksteinterrain studirt.

Die Gypsablagerungen gehören bekanntlich vielen verschiedenen Formationen an. Die Verhältnisse von Gypsablagerung sind alle eigenthümlich; ich glaube, dass in vielen Fällen die Erscheinungen, welche die Gypslager darbieten, durch verlängerte Einwirkung von infiltrirenden Gewässern erklärt werden können.

Das Studium von Gypsablagerungen in der Keuperformation des Departement Haute-Saône hat mich zu sehr bestimmten Resultaten geführt. Diese Formation enthält zu unterst mehrere nützliche Mineralien: Steinkohle, Gyps und Steinsalz. Die geologische Constitution ist durch zahlreiche Bohrungen und unterirdische Arbeiten mit Genauigkeit erkannt worden. Die Steinkohle dieses Gebietes liegt stets über den Gyps-Massen. Wenn die Steinkohle in einer Tiefe von 30 bis 40 Meter vom Boden ausgebeutet wird, so ist sie mit Gyps imprägnirt und die Schicht ist vom festen Gyps nur durch einige Decimeter Thon geschieden. Wird die Steinkohle dagegen in ihren oberen Theilen ausgebeutet, so ist sie zart, das Gypscement, welches ihre Stücken vereinigte, ist verschwunden, und wenn man den Gyps unter der Steinkohle sucht, so findet man ihn nur in einer Tiefe von 30 oder 40 Metern. Die Steinkohlenschicht dient hier um mit Deutlichkeit zu beweisen, dass die so mächtigen, thonigen Gypsmassen, welche sich zwischen der Steinkohle und dem Muschelkalk befinden, in ihrem Zutagestreichen bis zu 30 und 40 Metern Tiefe unter dem Boden durch verlängerte Einwirkung der Gewässer aufgelöst worden sind. Es bleibt an ihrer Stelle ein

mergeliger Boden ohne Consistenz, welcher den vom Wasser ungelöst gebliebenen Rückstand der Gypslager repräsentirt, der stets unmittelbar den Muschelkalk bedeckt, wenn die Verbindungslinie der beiden Formationen auf ebenen Plateaus liegt.

Wenn hingegen die Keuperformation eine isolirte Anhäufung oder einen steilen Abhang bildet, so sieht man gewöhnlich den Gyps an ihrer Basis zu Tage streichen. Er stellt sich alsdann in unregelmässigen, getrennten Massen dar, um welche die Schichtung der mergeligen Lagen eigenthümlich verworfen ist.

Ich glaube, dass man zu einer befriedigenden Erklärung der Lagerungserscheinungen gelangen wird, wenn man sich Rechenschaft giebt von den Wirkungen der infiltrirenden Gewässer.

Ich habe in meiner Abhandlung auf analoge Weise einige Umstände der Gypsablagerung des Pariser Tertiärgebietes zu erklären gesucht. Die linsenförmige Lage, welche d'Archiac in den Gypslagern an der Marne nachgewiesen hat, wird leicht durch ähnliche Ursachen erklärt. Die grösste Mächtigkeit dieser Lager befindet sich unter dem Gipfel der Hügel, nämlich an den Punkten, wo sie am meisten vor der Einwirkung der infiltrirenden Wässer geschützt waren. Die Lager vermindern sich oder verschwinden, bevor sie die Abdachung der Hügel, in welchen sie ausgebeutet werden, erreichen.

Die so eben bezeichneten Thatsachen scheinen mir die Wichtigkeit der Auflösungserscheinungen zu begründen, um das äussere Ansehen der Gypslager an allen Punkten, wo sie sich der Oberfläche nähern, zu erklären.

Aehnliche Betrachtungen knüpfen sich an die Form der Kalksteinlager, welche sich der Oberfläche des Bodens nähern. Die unter der mit Pflanzen bedeckten Erde befindlichen Schichten zeigen überall Spuren von Zerfressungen, und oft von Windungen, Einbiegungen, die man nur durch die auflösende Einwirkung der infiltrirenden Gewässer erklären kann. Die hervorgebrachten Wirkungen hängen von der Natur und vorzüglich der Härte der Kalksteine ab. Die entstandenen Formen sind ganz verschieden, wenn man von den jurassischen Plateaus zu den Kreide- und zu den Pariser Grob-Kalkstein-Plateaus übergeht.

Diese Erscheinungen von allmählicher Auflösung der Kalksteinschichten knüpfen sich, wie die der Zersetzung der pyro-

genen Gesteine, an die Bildung der Pflanzenerde, welche st
sehr dünn ist, wenn sie sehr reinen Kalksteinlagen aufliegt,
sich ohne einen Rückstand zu hinterlassen auflösen.

In dem letzten Theile meiner Abhandlung weise ich a
einige Thatsachen hin, welche sich auf Veränderungen des p
trographischen Ansehens der Gesteine durch den Einfluss v
Atmosphärilien beziehen. Ich führe nur folgende Thatsache a

Die jurassische Formation enthält bekanntlich sehr mäc
tige Kalksteinschichten, welche gewöhnlich entweder partiell od
gänzlich eine blaue Färbung besitzen. Wenn die Färbung n
partiell ist, so bemerkt man, dass die blauen Parthieen Mand
bilden, deren Oberfläche von den Schichtungsflächen oder d
Spalten, durch welche das Wasser sich in die Lager infiltri
stets entfernt ist. Der gelbliche Theil des Gesteins, welc
stets seine äussere Umhüllung bildet, scheint durch die Ver
derung des blauen Theiles entstanden zu sein. Die blaue Fa
wird ursprünglich die ganze Masse durchdrungen haben, d
wir bemerken, dass sich in den von der Oberfläche entfern
sten Lagen die blaue Farbe am besten erhalten hat. Ich fa
dass der blaue Kalkstein des untern Ooliths (cornbrash) ohn
fähr $^2/_{1000}$ Eisenbisulfür enthielt, während der gelbe, die De
bildende Kalkstein keines enthielt. Die blaue Färbung sche
von dem durch die ganze Masse zerstreuten Doppeltschwefelei
herzurühren, welches durch den oxydirenden Einfluss der in
trirenden Gewässer verschwindet.

Diese Bildung von Schwefelkies im blauen Zustande gewi
noch in anderer Hinsicht an Interesse. In einer früheren A
handlung suchte ich zu beweisen, dass durch die Bildung
Schwefelkieses der Atmosphäre der Sauerstoff zurückgegeb
werde, welchen die mineralischen Elemente der festen Erdkru
derselben entnommen hatten.

Dieses Phänomen scheint während der ganzen Dauer lan
geologischer Perioden mit einer grossen Stetigkeit vor sich
gangen zu sein. Aller Wahrscheinlichkeit nach dauert es n
in der jetzigen Epoche fort und trägt zur gleichmässigen Erh
tung der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft bei.

XXXIV.

[Ue]ber die Anwendung verschiedener Düngemittel in der Forstcultur.

Von

M. Chevandier.

(Auszug.)

(*Compt. rend. XXXIII*, 633.)

Die folgenden Untersuchungen wurden 1847 begonnen und [seit] dieser Zeit ununterbrochen fortgesetzt. Die Frage ist ver[wic]kelt: die Natur des Bodens, die Art und das Alter der Bäume, [un]d die atmosphärischen Verhältnisse müssen eben so in Be[trach]t gezogen werden, wie die Natur der Düngemittel.

Die Versuche müssen demnach durch ihre Ausdehnung die [indi]viduellen Eigenthümlichkeiten zum Verschwinden bringen; es [ist] nöthig, dass sie hinreichend lange fortgesetzt werden, um [da]s Mittel nehmen zu können, und dass sie vielfältig genug sind, [um] die Vereinigungen der verschiedenen oben erwähnten Elemente [zu] umfassen.

Ich erwählte zu diesen Versuchen solche Substanzen, welche [de]n Bäumen die Elemente der stickstoffhaltigen oder salzigen [Kö]rper, die sich in ihrem Zellgewebe finden, liefern; ich [wa]ndte sie mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln an, um ihre [gle]iche Vertheilung zu bewirken. Die Versuche, welche seit ei[ni]gen Jahren in der Agricultur mit verschiedenen Düngemitteln, [di]e für kräftige Treibmittel der Vegetation gehalten werden, an[ge]stellt worden sind, dienten mir zum Anhaltepunkt.

Ich wandte als Quelle des Stickstoffes die Ammoniaksalze [un]d gewisse Düngemittel an, welche dem Thierreich angehören [un]d im Walde leicht anwendbar waren; als vollkommen mine[ra]lische Nahrungsmittel benutzte ich die Holzasche, welche die [nö]thigen mineralischen Bestandtheile enthält, endlich als specielle [M]ittel nahm ich Kalk, Kali und Natronsalze, phosphorsauren [K]alk der Knochen, Gyps, schwefelsaures Eisenoxydul. Ausser[de]m bediente ich mich noch der Rückstände, welche in beträcht-

licher Menge bei der Fabrication der Pottasche und der Soda aus schwefelsauren Salzen abfallen, welche mein Vater seit sehr langer Zeit und mit grossem Vortheil zur Wiesendüngung der Vogesenthäler angewandt hat. Bekanntlich bestehen diese Rückstände aus Calciumoxyd und Schwefelcalcium, welche man gewöhnlich mit Calciumoxysulfür bezeichnet.

Meine Versuche machte ich in Wäldern, welche in Bezug auf Alter, Bestand und Lage u. s. w. so gleich als möglich waren, um die Beobachtungen hinsichtlich der verschiedenen Düngemittel mit einander vergleichbar zu machen. Ich habe mit jungen Bäumen Versuche angestellt, damit die an der Oberfläche des Bodens verbreiteten Düngemittel leicht bis zu ihren Wurzeln eindringen konnten. Ich habe so in Wäldern, welche dem Vogesensandstein, dem bunten Sandstein und dem Muschelkalk angehören, dreizehn Reihen von Versuchen mit jungen Buchen, Fichten, Tannen, Weisstannen und Lerchenbäumen angestellt, während ich von jedem derselben nicht gedüngte Bäume zur Vergleichung stehen liess.

Um die Dauer der Einwirkung der Düngemittel und die Wirkung ihrer auf demselben Terrain wiederholten Anwendung beurtheilen zu können, wurden die Versuche doppelt angestellt. Ich theilte jedes Loos in zwei Abtheilungen, das eine erhielt nur 1847 Düngung, während das andere fernere Zusätze erhielt. Bei dem letzteren belief sich die Totalmenge der Düngemittel, im vierten Jahre meiner Versuche, auf das Vierfache und hinsichtlich der Knochen auf das Sechsfache der Mengen, welche die ersteren im Jahre 1847 erhalten hatten.

In jedem Loose wählte ich eine gewisse Anzahl vergleichbarer Bäume, welche beim Anfang der Versuche und dann jedes Jahr gemessen wurden, um ihre allmähliche Zunahme zu bestimmen. Die Gesammtzahl der Bäume, welche zu den Versuchen dienten, beläuft sich auf 5530.

Nach jeder Messung nahm ich die Mittel aus jedem Loose, welche sich in beifolgender Tabelle, nebst besonderen sich auf den Ort und den Versuch beziehenden Beobachtungen, aufgezeichnet finden. Man findet darin die Anzahl der im April 1847, dem Anfang der Arbeit, gemessenen Bäume, das Mittel ihrer *Höhen und ihrer* Durchmesser, die allmählichen jährlichen Ver-

sserungen bis zu Ende 1850, endlich die Vergleichung der altenen Resultate, sowohl für die nämliche Gattung von Bäumen d für die nämliche Localität mit verschiedenen Düngemitteln r für verschiedene Waldbäume und verschiedene Localitäten t dem nämlichen Düngemittel. Die Vergleichung des Wachsums der in den normalen Verhältnissen gelassenen Loose, mit m Wachsthum der gedüngten, ergab die Vermehrung oder rminderung, welche jedes Düngemittel bewirkt hatte.

Aus diesen Versuchen geht hauptsächlich der ungleiche ing der Waldvegetation bei den nämlichen Bäumen in mehrem auf einander folgenden Jahren hervor. Diess zeigte sich i dem alljährlichen Wachsthum der Bäume, welche keine ngung erhalten hatten, und folglich in dem natürlichen Laufe r Vegetation nicht gestört worden waren. Man findet aber ichzeitig, dass diese individuellen Differenzen fast stets mehr er weniger schnell verwischt werden, wenn die Basis oder die uer der Beobachtungen ausgedehnt wird. Versuche dieser t können demnach nur einige Sicherheit darbieten, wenn sie einer ziemlich beträchtlichen Anzahl Bäume angestellt und eine Reihe von Jahren ausgedehnt werden. Ihr Werth hängt ar wesentlich von der Zahl der Bäume ab, welche ihnen gedmet werden konnten. Diess hat mich veranlasst, das Gesmmt-Wachsthum und das Mittel des jährlichen Wachsthums diese erste Periode von vier Jahren zu bestimmen, ohne h an die Vergleichung der auf einander folgenden jährlichen sultate zu halten.

Ich erkannte hieraus auch ferner die Nothwendigkeit, diese rsuche noch viele Jahre fortzusetzen, um die in dieser Abdlung niedergelegten Beobachtungen durch neue zu controli-n, und vorzüglich um zu untersuchen, bis zu welchem Lebenser der Bäume der Einfluss des an der Oberfläche des Bodens breiteten Düngers bemerkbar ist. Es ist nämlich wahrscheinh, dass dieser Einfluss in dem Maasse vermindert wird, als Bäume grösser werden und ihre Wurzeln tiefer in den den eindringen, während man leicht einsieht, dass sie in dem ten Jahre der Vegetation einen grossen Einfluss haben kann, dem sie eine beträchtliche Blatt- und Wurzel-Entwickelung, t einem Wort eine kräftige Vegetation der jungen Bäume

hervorruft, welche auf ihre weitere Entwickelung einzuwirken fähig ist.

Die Resultate meiner Versuche veranlassten mich zur Aufstellung der folgenden Tabelle, in welcher die angewandten Düngemittel nach ihrer Wirksamkeit geordnet sind, mit Hinweisung auf die Vermehrungen oder Verminderungen, welche ihre Anwendung veranlasste, und die in Hunderteln des normalen Wachsthums ausgedrückt sind. (Siehe die Tabelle).

Aus dieser Tabelle und aus der Gesammtheit meiner Versuche geht hervor, dass diese Düngemittel in vier Classen eingetheilt werden können.

1. Diejenigen, welche mehr oder weniger deutlich die Fruchtbarkeit erhöhten; diess sind: das Calciumoxysulphür, Chlorammonium, Gyps, Holzasche, schwefelsaures Ammoniak, Poudrette, Kalk und ungebrannte Knochen.

2. Diejenigen, deren düngende Wirkung wenig deutlich und sogar zweifelhaft war; diess sind: kohlensaures Kali, coagulirtes Blut, gebrannte Knochen, eine Mischung aus gleichen Theilen salpetersaurem Kali, ungebrannten Knochen, schwefelsaurem Eisenoxydul und kohlensaurem Kalk, und eine Mischung aus gleichen Theilen salpetersaurem Kali und und ungebrannten Knochen.

3. Diejenigen, welche ohne Einwirkung auf die Vegetation gewesen zu sein scheinen; diess sind: kohlensaures Natron, salpetersaures Kali und Kochsalz.

4. Diejenigen, welche von schädlicher Wirkung zu sein schienen; diess sind: schwefelsaures Eisenoxydul und die Gemische aus gleichen Theilen schwefelsaurem Eisenoxydul und Kalk, oder aus schwefelsaurem Eisenoxydul und kohlensaurem Kalk.

Nach dem Mittel der Resultate könnte man das schwefelsaure Eisenoxydul sowohl in die dritte als in die vierte Classe bringen; aber die vielen Fälle, in welchen es eine Verminderung verursachte, veranlassen mich, es eben so wie die Gemische, in denen es einen Bestandtheil ausmacht, in die letztere Classe einzureihen.

Zufolge dieser Untersuchungen, welche vorzüglich vom theo-

schen Gesichtspunkte aus und zur Controle der in der Agri-
ur gemachten Beobachtungen unternommen wurden, glaube
auf einige praktische Anwendungen hinweisen zu dürfen.

In den Gegenden, wo der Kalk und der Gyps billig ist,
r an den Orten, wo Asche und Poudrette bereitet wird, oder
Abfälle der Sodafabrication zu haben sind, werden diese
stanzen mit Vortheil benutzt werden können um das Gedeihen
Saamen, der Anpflanzungen und der jungen Wälder zu be-
dern.

Einige Ziffern, mit Rücksicht auf den Ort, wo meine Ver-
che angestellt wurden, werden den möglichen Vortheil der
wendung gewisser Düngemittel im Walde nachweisen.

Tausend Kilogrammen roher Gyps, gebrannter Gyps oder
lk würden im Mittel, in dem Walde ausgestreut, 16, 20 oder
Francs kosten; ich fand aber, dass 1000 und sogar 500
logrammen dieser Substanzen auf einer Hectare ein sehr gutes
alddüngemittel abgeben können, welches 23 bis 14% Zunahme
Wachsthum hervorbringt.

Vier Hectoliter Producte würden, auf eine Hectare gestreut,
3 Francs kosten und im Mittel eine Vermehrung des Wachs-
ums um 13% bewirken können.

Die Aschen, welche durch die Verbrennung der Ueberreste
er Waldschläge erhalten werden, könnten ebenfalls an dem
latze mit grossem Vortheil angewandt werden, wenn sie zur
eit des Schlages auf dem Boden ausgestreut würden. Sie könnten
n Mittel eine Vermehrung von ohngefähr 20% hervorbringen.
ndlich würde man, in der Nähe von Soda-Fabriken und Fa-
iken von kohlensaurem Kali aus schwefelsaurem Kali, grossen
ortheil aus den Rückständen dieser Fabrikate erzielen. In der
hat ist das Calciumoxysulphür diejenige Substanz, welche
as grösste Wachsthum bewirkt; unter gewissen Umständen
ieg die Zunahme auf mehr als 100 bei 100 normalem Wachs-
um.

Hundert und sogar funfzig Hectoliter dieser Rückstände ge-
igen, um eine Hectare Wald zu düngen: und da sie keinen
ommerziellen Werth besitzen, so würde ihre Anwendung keine
nderen Kosten, als die der Arbeit, verursachen.

Das Calciumoxysulphür, welches auf die Vegetation der Wälder und Wiesen so vortheilhaft wirkt, könnte vielleicht auch für den Ackerbau von grossem Nutzen sein. Die beträchtlichen Anhäufungen dieser Substanz bilden an manchen Orten wirkliche Hügel nnd in den Seehäfen, wie Marseille, werden sie in ungeheuren Massen in das Meer geworfen; sie verderben das Wasser, oder sie entzünden sich und erleiden langsame Verbrennung. Diese so verlornen Düngemassen könnten an denselben Orten von den Eigenthümern von Fichtenwäldern, die in der Umgegend von Marseille so zahlreich sind, benutzt werden; eben so liessen sie sich auch zur Cultur der Wiesen verwenden. Wegen der geringen Transportkosten zur See könnten sie eine nützliche Handelswaare für die benachbarten Küsten werden. Diese Bemerkungen gelten auch für Liverpool, Glasgow und Newcastle, welche ähnliche Lagen und ebenfalls grosse Sodafabriken haben.

der Düngemittel.	Erster Theil: Menge für eine Hectare.	Erster Theil: Vermehrung od. Verminderung.	Zweiter Theil: Menge für eine Hectare.	Zweiter Theil: Vermehrung od. Verminderung.	Vermehrung od. Verminderung f. beide Theile zusammen.
		(1)			
aoxysulphür	50 Hectoliter	+17	200 Hectoliter	+40	+31
augtes Calciumoxy-ür	50 Hectoliter	+23	200 „	+28	+26
mmonium	200 Kilogrm.	+ 9	800 Kilogrm.	+40	+26
ıter, gepulverter	500 Kilogrm.	+18	2000 „	+28	+23
augte Holzasche	50 Hectoliter	+15	200 Hectoliter	+26	+20
che	25 Hectoliter	+14	100 „	+25	+20
felsaures Ammoniak	200 Kilogrm.	+ 4	800 Kilogrm.	+24	+15
ıtte	4 Hectoliter	+13	16 Hectoliter	+16	+15
r Luft gelöschter	500 Kilogrm.	+12	2000 Kilogrm.	+17	+14
erte, ungebrannte ıhen	100 „	+15	600 „	+ 8	+12
saures Kali	100 „	+ 5	400 „	+12	+ 9
irtes Blut	300 „	+ 1	1200 „	+14	+ 8
ırsaures Kali, un-annte Knochen felsaures Eisenoxy- und kohlens. Kalk	25 „ v. jed. Subst.	+ 5	100 „ v. jed. Subst.[2])	+ 9	+ 7
erte, gebrannte ıhen	100 Kilogrm.	— 1	600 Kilogrm.	+12	+ 5
ırsaures Kali und brannte Knochen	50 „ v. jed. Subst.	+ 1	200 „ v. jed. Subst.[3])	+ 8	+ 4
saures Natron	100 Kilogrm.	— 4	400 Kilogrm.	+ 3	— 0,3
ırsaures Kali	100 „	— 0,3	400 „	— 1	— 0,8
els. Eisenoxydul	100 „	+ 1	400 „	— 3	— 2
lz	100 „	— 8	400 „	— 1	— 4
els. Eisenoxydul u.	100 „ v. jed. Subst.	—10	400 „ v. jed. Subst.	— 9	— 9
els. Eisenoxydul u. ens. Kalk	100 Kilogrm. v. jed. Subst.	—15	400 Kilogrm. v. jed. Subst.	—10	—12

Das Zeichen + zeigt die Vermehrung, das Zeichen — die Ver-ung an. Die sechste Colonne giebt nicht das Mittel aus der und fünften Colonne, sondern das mittlere Wachsthum *aller* in iden Theilen inbegriffenen Bäume.

Mit Ausnahme der Knochen, von denen 150 Kilogrm. auf die genommen wurden.

Mit Ausnahme der Knochen, von denen 300 Kilogrm. auf die genommen wurden.

XXXV.
Notizen.

1) Ueber eine eigenthümliche, im Lungenparenchym ausgeschiedene Säure.

Von F. Verdeil.

(Compt. rend. XXXIII, 604.)

Es ist mir gelungen, aus dem Lungenparenchym der meisten Thiere eine eigenthümliche, krystallisirte Säure auszuziehen, welche mit Basen ebenfalls krystallisirte Verbindungen eingeht.

Diese vom Lungenparenchym ausgeschiedene Säure findet sich zum Theil in freiem Zustande, zum grössten Theil als Natronsalz.

Zu ihrer Darstellung bediente ich mich folgenden Verfahrens: Das Lungenparenchym wird sehr fein gehackt, mit kaltem destillirten Wasser gerieben: die durch Leinwand gepresste Flüssigkeit besitzt eine deutlich saure Reaction.

Die Flüssigkeit wird zur Coagulation des Eiweisses im Wasserbade erhitzt, alsdann mit Barytwasser neutralisirt und im Wasserbade verdampft. Aus der auf drei Viertel ihres ursprünglichen Volumens eingeengten Flüssigkeit wird durch schwefelsaures Kupferoxyd ein voluminöser Niederschlag gefällt. Die filtrirte Flüssigkeit wird durch Fällen mit Schwefelbarium von überschüssigem schwefelsaurem Kupferoxyd befreit.

Der gebildete unlösliche Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und Schwefelbarium wird abfiltrirt nnd die Flüssigkeit verdampft, bis sich Krystalle von schwefelsaurem Natron bilden; man fügt alsdann etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu, behandelt das Ganze mit kochendem absoluten Alkohol: dieser löst die Lungensäure und hinterlässt unlöslich das schwefelsaure Natron.

Beim Erkalten des Alkohols bilden sich nach einigen Stunden an den Wänden des Gefässes concentrisch gruppirte, nadelförmige Krystalle.

Durch Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd zur ursprünglichen Flüssigkeit wurden eine Menge Substanzen, wie Fette, nicht coagulirtes Albumin u. s. w. entfernt, welche die Isolirung der Lungensäure verhindern würden.

Die so erhaltene krystallisirte Säure ist glänzend und bricht stark das Licht. Bis 100 Grad erhitzt, verliert sie kein Krystallwasser; bei höherer Temperatur knistert sie, schmilzt und zersetzt sich dann unter Bildung brenzlicher Producte. Es bleibt eine voluminöse Kohle zurück, welche keine Spur Asche hinterlässt.

Dieser Körper ist sehr löslich in Wasser, unlöslich in kaltem, löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether.

Die Elementar-Analyse zeigt, dass diese Säure aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff in bestimmten Verhältnissen gebildet ist.

Die Lungensäure bildet mit Basen krystallisirte Salze, und treibt die Kohlensäure aus den Carbonaten.

Die Gegenwart einer vom Lungenparenchym selbst ausgeschiedenen Säure scheint mir von hoher physiologischer Bedeutung zu sein. Die ausgeschiedene Säure befindet sich in Berührung mit dem kohlensauren Natron des Blutes, welches durch die Capillargefässe zugeführt wird; sie zersetzt dieses Salz, indem es sich mit dem Natron vereinigt; die frei gewordene Kohlensäure kann durch die Respiration ausgehaucht werden. Die Gegenwart eines Theiles dieser Säure im freien Zustande beweist, dass sie sich in dieser bildet, und nicht in dem Blute, welches alkalisch ist. Indem sich die Lungensäure mit dem Natron des Blutes vereinigt, verändert sich die Reaction dieser Flüssigkeit nicht, da erstere nur die Stelle der Kohlensäure vertritt, welche durch die Respiration entfernt wird.

In einer spätern Abhandlung werde ich die weiteren Resultate mittheilen.

---

2) Ueber den grünen färbenden Stoff der Pflanzen und über den rothen Stoff des Blutes.

Von F. Verdeil.

(*Compt. rend. XXXIII*, 689.)

Der grüne Stoff, welcher aus den meisten Pflanzen durch Alkohol oder Aether ausgezogen werden kann, wurde als eine reine, homogene, organische Substanz betrachtet und mit dem Namen Chlorophyll oder grünes Pflanzenharz bezeichnet.

Ich habe gefunden, dass dieses grüne Harz ein Gemisch ist aus einem vollkommen farblosen, krystallisirbaren Fett und einem Farbstoff, der die grösste Uebereinstimmung mit dem rothen Farbstoff des Bluts besitzt, welcher noch niemals in vollkommener Reinheit erhalten worden ist. Der Farbstoff der Pflanzen enthält wie der des Blutes eine grosse Menge Eisen.

Um ihn zu isoliren, fälle ich eine kochende Auflösung von Chlorophyll in Alkohol mit einer kleinen Menge Kalkmilch. Die Auflösung wird farblos; der Alkohol hält das Fett zurück, während der Kalk allen Farbstoff fällt. Dieser wird vom Kalk durch Chlorwasserstoffsäure und Aether getrennt, welcher den grünen Farbstoff löst und über der Flüssigkeit eine gefärbte Schicht bildet.

Durch Verdampfen des Aethers erhält man den Farbstoff der Pflanzen vollkommen rein.

Der Farbstoff des Blutes der Thiere würde also dem Farbstoff der Pflanzen analog sein. Beide enthalten viel Eisen; ich hoffe noch die Beziehungen kennen zu lernen, welche zwischen der Anwesenheit des Eisens in diesen Farbstoffen und den Zersetzungen stattfinden, welche sie durch die atmosphärische Luft erleiden.

3) *Bereitung der Butter.*

(Journ. de Pharm. et de Chim. LXX. Decbr. 1851, 435.)

Chalambel empfiehlt folgende Abänderung der Bereitung der Butter, um ihre Beschaffenheit zu verbessern und sie länger haltbar zu machen.

Wenn die Butter nur die fetten Theile der Milch enthielte, so würde sie bei der Berührung mit der Luft nur sehr langsame Veränderungen erleiden. Aber sie hält eine gewisse Menge von Caseïn, welche sich im Rahm befindet, zurück. Dieses Caseïn verwandelt sich in Ferment und verursacht die Buttersäurebildung, welche der ranzigen Butter den unangenehmen Geschmack ertheilt. Durch Auswaschen der Butter kann nur sehr unvollkommen diese Ursache der Verderbniss entfernt werden, denn das Wasser befeuchtet nicht die Butter und vermag nicht das Caseïn zu lösen, welches durch die Säuren, die sich im Rahme bilden, unlöslich geworden ist. Man könnte eine vollkommene

einigung erreichen, wenn diese Säuren gesättigt würden; das Casein würde wieder löslich werden, die Butter würde folglich davon nur sehr geringe Mengen zurückhalten, die fast vollständig durch die Waschwasser entfernt werden könnten. Chalambel schlägt vor, auf folgende Weise zu verfahren: Zu dem im Butterfass befindlichen Rahm wird in kleinen Portionen und unter Umrühren eine hinreichende Menge Kalkmilch hinzugesetzt, um die Säure vollkommen zu neutralisiren; der Rahm wird bis zur Abscheidung der Butter geschlagen; man wartet aber nicht bis sie sich in eine Masse vereinigt, wie man gewöhnlich zu thun pflegt. Die Buttermilch wird abgegossen und durch frisches Wasser ersetzt; das Schlagen wird fortgesetzt, bis sich die Butter hinreichend vereinigt hat; sie wird aus dem Butterfass entfernt und wie gewöhnlich geformt. Auf diese Weise soll die Butter am besten erhalten werden; sie lässt sich viel länger aufbewahren, als die, welche nach dem gewöhnlichen Verfahren erhalten wird. Die Buttermilch hat allen unangenehmen Geschmack verloren, wird von Menschen und Thieren gern verzehrt und hat ihre laxirenden Eigenschaften verloren. Chalambel führt noch an, Butter durch Waschen mit Kalkwasser wieder verbessert zu haben, wenn sie bereits so verdorben war, dass sie nur noch zum Einschmelzen benutzt werden konnte. Er fügt noch hinzu, dass das Kalkwasser durch jede alkalische Flüssigkeit ersetzt werden könnte.

---

4) *Chemische Parfüms.*

A. W. Hofmann theilt mit, (Ann. d. Chem. u. Pharm. Jan. 1852) dass auf der Londoner Industrieausstellung viele künstlich dargestellte aromatische Oele ausgestellt waren, z. B. unter dem Namen Birnöl (*pear-oil*), eine alkoholische Auflösung von essigsaurem Amyloxyd. Beträchtliche Mengen dieses Products (15—20 Pfd. wöchentlich) werden in London fabricirt. *Aepfelöl* (*apple-oil*) ist valeriansaures Amyloxyd, *Ananasöl* (*pine apple-oil*) ist buttersaures Amyloxyd. Auch diese Verbindung zeigt den angenehmen Geruch wie das essigsaure erst bei der Verbindung mit vielem Alkohol.

Sog. *Cognac-oil* und *Grape-oil* (Traubenöl) von französischen und englischen Ausstellern eingesandt, schienen ebenfalls

wünschen, dass Chemiker, welche Gelegenheit dazu haben, versuchen möchten, ob die Ausbeute, wie es nach den Versuchen im Kleinen den Anschein hat, wirklich bedeutend grösser ist, als bei Anwendung der an vielen Orten auch nicht leicht zu habenden Beeren von *Sorbus aucuparia*. E.

---

8) *Legirung zu Zeugdruckformen.*

Eine weisse Legirung, welche in Gent zu Druckformen für Zeugdruck angewendet wird und sich dazu vorzüglich gut eignen soll, wurde von Herrn Conrad Fischer im hiesigen Laboratorium analysirt. Es fand sich folgende Zusammensetzung:

Zinn	46,81
Blei	37,44
Wismuth	15,75
	100,00

E.

---

9) *Optisches Verhalten der Valeriansäure.*

Da Dessaignes (d. J. 54, 60) Verschiedenheiten in dem chemischen Verhalten der aus Baldrianwurzel und aus Kartoffelfuselöl erhaltenen Valeriansäure gefunden hat, so schien es mit Beziehung auf Pasteur's Entdeckung von Interesse, das optische Verhalten der nach beiden Methoden erhaltenen Säure zu prüfen. Herr Stud. chem. Hautz aus Leipzig hat zu diesem Zwecke reine Baldriansäure sowohl aus Baldrianwurzel als aus Fuselöl dargestellt. Bei der Prüfung im Polarisations-Apparate ergab sich, dass weder die eine noch die andere das geringste Rotationsvermögen besitzt. E.

Literatur.

Ueber die Einwirkung des Quecksilber-Oxyds auf das Ammoniak und die Ammoniak-Verbindungen von Dr. H. Hirzel, Privatdocent d. Chemie a. d. Universität zu Leipzig. Leipzig, Verl. v. H. Bethmann. 1852. 8. 72 S

Jodognosie oder chemisch-medicinisch-pharmaceutische Monographie des Jods und seiner wichtigsten Verbindnngen, namentlich des Jodkaliums. Gekrönte Preisschrift von F. Dorvault etc. A. d. Französ. von Dr. Hugo Hartmann. Grimma und Leipzig. Druck u. Verlag d. Verlags-Comptoirs. 1852.

XXXVI.

Einige Bemerkungen über die Atomgewichte der einfachen Körper.

Von

O. L. Erdmann.

Die von Marchand und mir gemachten Versuche zur genaueren Ermittelung der Aequivalentzahlen einiger einfachen Körper, führten zu Resultaten, welche, wie man weiss, von Berzelius nicht gebilligt wurden und ihm Veranlassung zu einem durchaus verwerfenden Urtheile über unsere Arbeit gaben. Indessen liess der Umstand, dass mehrere unserer Zahlen eine Vermuthung zu bestätigen schienen, welche Berzelius lange Jahre hindurch als eine gänzlich unbegründete bekämpft hatte, sein Urtheil in dieser Angelegenheit nicht ganz unbefangen erscheinen. Sein Referat über unsere Versuche im Lehrbuche Bd. III so wie im Jahresberichte Bd. XXV war nicht getreu, ja oft im entschiedensten Widerspruche mit unseren Angaben und mehr als einmal wurden uns Fehler zum Vorwurfe gemacht, die wir gar nicht begangen, sogar Aeusserungen in den Mund gelegt, die wir nie gethan hatten.

Es war eine schwere und unerfreuliche Aufgabe, dem Manne gegenüber, welchen wir als Menschen, wie als Meister und Lehrer in der Wissenschaft hoch verehrten, als er am Abende seines Lebens zu ermatten begonnen hatte, die Vertheidigung einer ihm missfälligen Arbeit zu übernehmen. Wir haben es gethan, wie ich glaube, mit aller der Rücksicht, welche dem grössten Chemiker unserer Zeit gebührte, in einer „Rechtfertigung“ (dies. Journ. XXXVII, 66) und ich freue mich zu wissen, dass die Art unserer Vertheidigung ihm mindestens ein Beweis der Achtbarkeit unseres Strebens und unserer Verehrung seiner unsterblichen Verdienste gewesen ist.

Ihm gegenüber war damit unser Zweck erreicht und für den unbefangen Prüfenden und Vergleichenden glaubten wir in unserer Rechtfertigung die Beweise für den Vorzug unserer Zahlen vor den von Berzelius gewählten niedergelegt zu haben.

Als Antwort auf dieselbe erschien im letzten, dem 27. Bande des Jahresberichtes folgende Stelle: „An der im dritten Theile der letzten deutschen Auflage meines Lehrbuches der Chemie gemachten Atomgewichtsbestimmungen, worin ich von den Angaben Erdmann's und Marchand's abgewichen bin, haben diese Chemiker Erinnerungen gemacht, zur Vertheidigung der von ihnen bestimmten Zahlen. Ich habe, mit aller Achtung für die rühmlichen Bemühungen dieser Chemiker, in dem Lehrbuche die Gründe, welche mich veranlasst haben, von ihren aus dem Multipel-Verhältniss in den meisten Fällen abgeleiteten Zahlen*) abzuweichen und ich glaube da auch hinreichende Gründe für die von mir angenommenen Bestimmungen angeführt zu haben."

Auf eine solche Ablehnung, die von uns vorgebrachten Gründe auch nur in Erwägung zu ziehen, liess sich füglich nichts erwiedern und die unerfreuliche Discussion war beendigt.

In den Jahren, welche seitdem vergangen sind, ist der oft von uns ausgesprochene Wunsch, dass unsre Zahlen der Prüfung durch neue Versuche möchten unterworfen werden, mehrfach in Erfüllung gegangen. Ausgezeichnete Chemiker haben unsere Zahlen durch neue Versuche geprüft und bestätigt, namentlich Millon und Svanberg die des Quecksilbers, Svanberg und Struve in gewisser Beziehung die des Schwefels, Maumené die des Eisens.

Die Veranlassung zu den vorstehenden Bemerkungen erhielt ich durch die *Atomgewichts-Tabellen zur Berechnung der bei analytisch-chemischen Untersuchungen erhaltenen Resultate von R. Weber (zugleich als Nachtrag zu dem Handbuche*

---

*) Der Sinn ist wohl: „Dem Multipel-Verhältniss nahe kommenden". Zu der Meinung, dass unsre Zahlen von dem Multipel-Verhältniss und nicht aus den Versuchen abgeleitet wären, konnte unsere Abhandlung keinen Grund geben. Die Zahl, welche wir für das Kupfer erhielten, näherte sich übrigens keinem Multiplum des Wasserstoffs.

der analytischen Chemie von H. Rose), Braunschweig, bei Vieweg & Sohn 1852.

Die Einleitung spricht sich über die von dem Verf. als die richtigsten gewählten Zahlen folgendermaassen aus: „Die in den Tafeln enthaltenen Zahlen sind zum grössten Theil aus den Atomgewichten der einfachen Körper berechnet, welche Berzelius angenommen und welche er grösstentheils aus Versuchen hergeleitet hat, die von ihm selbst angestellt worden sind. In neuerer Zeit sind von einigen Chemikern die Atomgewichte mehrerer einfachen Körper aufs Neue bestimmt worden, und die Zahlen, welche sie aus ihren Untersuchungen hergeleitet haben, weichen von denen, welche Berzelius angenommen, mehr oder weniger ab. Die Atomgewichte mehrerer Körper werden jetzt von Vielen in ganzen Zahlen als gerade Multipla des Sauerstoffs oder des Wasserstoffs angenommen, indem sie in den Fällen, wo die Atomgewichtsbestimmung eine Zahl lieferte, deren Bruchtheil nur sehr wenig von der zunächst liegenden ganzen Zahl entfernt war, diese für das Atomgewicht des Körpers nahmen. Berzelius hat hierüber, so wie über mehrere der neueren Atomgewichtsbestimmungen seine Ansichten ausgesprochen (Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. Bd. III, S. 1181—1231) und die Gründe entwickelt, warum er zur Annahme dieser Zahlen nicht geneigt gewesen ist. Es sind aus diesem Grunde einige der Atomgewichte, welche Pelouze in neuerer Zeit bestimmt hat, gegen welche Berzelius Einwendungen erhoben, und deren Wiederholung Pelouze versprochen, bis jetzt aber nicht zur Ausführung gebracht hat, in die nachstehenden Tabellen nicht aufgenommen worden.“

Die von Marchand und mir bestimmten Zahlen sind durch vollständiges Ignoriren gerichtet. Hierüber ist mir brieflich der Aufschluss zu Theil geworden, der Grund sei, *dass Berzelius in seinem letzten Jahresberichte* (Bd. 27, S. 22 der deutschen Uebersetzung*), *gegen dieselben protestirt und dass wir, Marchand und ich, gegen diesen Protest keine Einwendungen erhoben haben. Man habe*, wenn *Berzelius die Verbesserung eines Atomgewichtes durch einen Andern angenommen, die neue Zahl in die Tabellen aufgenommen, wenn*

* Die Stelle, welche oben wörtlich mitgetheilt worden ist.

er aber gegen die Verbesserung protestirte, habe man seine Autorität geachtet.

Es ist gewiss bequemer, einer grossen Autorität unbedingt zu folgen, als die Gründe zu prüfen, auf welchen ihre Aussprüche beruhen.

Aber ich glaube, dass wir zu dem Anspruche berechtigt waren, wenigstens gehört zu werden, wo es galt, die Zahlen für ein Werk zu wählen, dass mit dem vollsten Rechte als Codex der analytischen Chemie in Deutschland gilt. Gegen das dabei angewendete Verfahren muss ich mich auf das Entschiedenste erklären. Es vernichtet die Freiheit der Wissenschaft, in welcher nicht Autoritäten sondern Gründe entscheiden müssen.

Was hätten wohl Marchand und ich auf jene sogenannte Protestation, die keine Gründe enthielt, vielmehr nur den Sinn hatte: „ich will nicht von meiner ausgesprochenen Meinung abgehen," was hätten wir auf dieselbe erwiedern können, ohne fürchten zu müssen, die Pietät gegen Berzelius zu verletzen? Wir konnten nichts darauf antworten, weil es in der Wissenschaft nur auf Gründe, nicht auf Decrete Antworten giebt. Die Sache sprach für sich selbst. Wer sich die Mühe nehmen will, die Grundlagen, auf welchen unsere Zahlen ruhen, wäre es auch nur in der oben angeführten Rechtfertigung mit dem zu vergleichen, was Berzelius gegen dieselben angeführt hat, der möchte wohl zu der Ueberzeugung kommen, dass man die Verehrung einer grossen Autorität bis zur Blindheit gegen ihre Schwächen treiben muss, um die letzte Arbeit des Meisters mit seinen frühern Arbeiten über denselben Gegenstand auf gleiche Linie zu stellen.

Uebrigens hat es der Verf. der Tabelle glücklicherweise mit seinem Principe nicht genau genommen. Vergleichen wir die Tabelle von Berzelius, (Lehrb. III) an welche man sich nach einer ausdrücklichen Bemerkung p. 1236 mehr noch als an die bisweilen abweichenden Zahlen des Textes zu halten hat, so finden wir in den Weber'schen Tabellen doch mehrere Zahlen aufgenommen, gegen welche Berzelius protestirt hat, z. B.

	Weber.		Berzelius.
Kohlenstoff	75,000	Dumas	75,12
Wasserstoff	12,500	—	12,48
Arsenik	937,500	Pelouze	938,8

Und gerade diese sind Multipla nach ganzen Zahlen!

In Betreff einer Zahl der Tabellen muss ich an eine früher schon gegen dieselbe eingelegte Verwahrung erinnern. Die Zahl des Quecksilbers ist unter Berzelius's Namen zu 1251,290 aufgeführt. Diese Zahl ist aus unseren Versuchen durch eine unrichtige Berechnung abgeleitet. In Betreff dieser Zahl haben wir (dies. Journ. XXXVII, 72) bereits erklärt: „Gegen die Annahme der von Berzelius aus unseren Angaben berechneten Zahl müssen wir uns entschieden verwahren. Aus unseren Versuchen wird der Unbefangene schwerlich etwas anderes schliessen können, als dass sie zu hoch sein muss.“ Ich wiederhole diese Verwahrung, bitte aber zugleich diejenigen, welche es der Mühe werth halten, unsere Versuche zu berücksichtigen, nicht in dem ungenauen Referate*) von Berzelius, sondern in der Originalabhandlung, unsere Versuche und die Art ihrer Berechnung nachzulesen.

Im Uebrigen muss ich, durch Herrn Dr. Weber's Verfahren dazu veranlasst, ausdrücklich erklären, dass aus unserem Schweigen auf die letzte Ablehnung von Berzelius durchaus nicht geschlossen werden darf, als hätten wir, Marchand und ich, später Veranlassung gefunden, die Resultate unserer Atomgewichtsbestimmungen für unrichtig zu halten.

Ich bin es dem Andenken meines verewigten Freundes schuldig, es auszusprechen, dass wohl selten so viele Mühe und Anstrengung ähnlichen Versuchen mag zugewendet worden sein, dass wohl selten scheinbar so einfachen Bestimmungen so bedeutende Opfer jeder Art gebracht worden sind als unseren Versuchen zur Bestimmung einiger Aequivalente.

Wir waren es uns bei dieser Arbeit vollkommen bewusst, dass man berechtigt sei, einen ganz anderen Maassstab an dieselbe zu legen, als an die Bestimmungen aus früherer Zeit, die wir zu berichtigen suchten. Ein Muster für die Art, wie dergleichen Versuche auszuführen seien, war uns in der Meisterarbeit von Dumas und Stas über das Aequivalent des Kohlenstoffs gegeben. Die prüfende Wiederholung der Versuche von Dumas und Stas war der Beginn unserer Arbeit. Sie wurde

*) Im Lehrbuche lautet dasselbe anders als im Jahresberichte, in beiden aber enthält es unrichtige Angaben.

aus keiner anderen Absicht übernommen als aus der, ein eigenes Urtheil über das wahrscheinlichste Atomgewicht des Kohlenstoffs, und über die Sicherheit der angewendeten Methode zu erlangen. Durch Vergleichung der gemachten Erfahrungen mit den Grundlagen, aus welchen die bei Weitem grösste Mehrzahl der damals allgemein angenommenen Aequivalentzahlen berechnet ist, mussten wir zur Ueberzeugung von der Nothwendigkeit einer gründlichen Revision aller Atomgewichte der einfachen Körper gelangen. Wir haben dazu einen kleinen Beitrag geliefert; die ganze Arbeit auszuführen kann nicht eines oder zweier Menschen Arbeit sein!

Mit vollstem Rechte rühmt man, dass die Bestimmung der Mehrzahl der Atomgewichte eine Frucht von Berzelius's grossartiger Thätigkeit gewesen sei. Aber eben weil er fast *allein* hat ausführen müssen, was *ein* Mann, und selbst ein Berzelius, auch unter den günstigsten Verhältnissen, nicht in der Weise ausführen konnte, wie wir jetzt fordern müssen, dass es ausgeführt werde, eben darum ist es eine Nothwendigkeit, dass recht Viele an den Ausbau des Gebäudes gehen, dessen Grundpfeiler Berzelius aufgerichtet hat. Es heisst den Fortbau hindern, wenn man das von ihm Geleistete für unverbesserlich und unantastbar erklärt.

Statt Anerkennung der Selbstverläugnung, welche die Theilnahme an einer solchen Arbeit fordert, haben wir mehrfach, selbst von hervorragenden Männern, die unglaublichste Geringschätzung unsrer Arbeit erfahren, und vernehmen müssen, dass die Revision einer von Berzelius ausgeführten Arbeit durch uns eine Anmaassung sei u. dergl.

Nur einen Theil unserer gemeinschaftlichen Arbeiten haben wir veröffentlicht, welcher uns dazu reif und einigermaassen abgeschlossen erschien. Viele Versuche über andere Elemente haben wir zurückgelegt, indem es uns noch nicht gelungen war, hinreichende Uebereinstimmung zu erhalten. Schwerlich werde ich allein, nach dem Verluste meines lieben Freundes und Arbeitsgefährten die begonnene Arbeit wieder aufnehmen. Um desto weniger kann ich den vollendeten und nur nach reiflichster Prüfung veröffentlichten Theil der undankbaren Arbeit durch Ignoriren abthun lassen. Marchand und ich haben mehr als einmal erklärt, wie fern uns die Anmaassung liege, die gesuchten

Zahlen unabänderlich festgestellt zu haben. Wir forderten zu ihrer Prüfung auf und ich darf wohl jetzt mit um so grösseren Rechte fordern, dass man unseren Arbeiten einige Berücksichtigung schenke, nachdem mehrere unserer Zahlen bereits von achtbarster Seite Bestätigung gefunden haben. Ein Verwerfen unserer Resultate ohne Prüfung aber, muss ich für ein eben so ungerechtfertigtes als verletzendes Verfahren erklären, selbst auf die Gefahr hin, dass diese Erklärung nicht Herrn Weber allein treffen sollte.

Ich bringe bei dieser Gelegenheit nochmals einen Gegenstand zur Sprache, über welchen ich mich gemeinschaftlich mit Marchand, bereits einmal bei Gelegenheit des Aequivalentes des Eisens (dies. Journ. XXXIII, 5) ausgesprochen habe, ich meine das geradezu Sinnlose und darum Verwerfliche der Decimalenreihen, welche man hier und da, nach einem alten Herkommen, den Atomzahlen anzuhängen pflegt. „Die Zahl, welche das Atomgewicht ausdrückt, muss zugleich die Gränzen bezeichnen, innerhalb welcher die Versuche noch Sicherheit gewähren. Diese Gränze durch eine Reihe von Decimalen zu überschreiten, ist offenbar Willkühr und eine nachtheilige Willkühr insofern sie über die erreichte und überhaupt erreichbare Genauigkeit eine irrige Vorstellung herbeizuführen geeignet ist.“ So ohngefähr haben wir uns a. a. O. geäussert und Beweise angeführt, welche das gerügte Verfahren in seiner ganzen Unhaltbarkeit erscheinen liessen. Das Atomgewicht des Eisens war bis dahin (nach Versuchen, die Berzelius 1809 mit Claviersaitendraht angestellt hatte) zu 339,205 angenommen worden. Nach unseren Versuchen ist die wahrscheinliche Zahl 350. Diese Zahl fand sogleich so weit Bestätigung, dass nur etwa um eine halbe Einheit Zweifel übrig blieben. Die einzelnen Versuche schwankten aber noch um eine ganze Einheit und mindestens zehntausend der Grössen, wie sie uns die letzte Stelle der mit drei Decimalen verzierten Atomgewichte vorführt, gingen auf den unzweifelhaft aufgefundenen Fehler. Diese Bemerkungen haben nicht für alle Chemiker Beweiskraft gehabt. Herrn Webers Tabellen geben uns heute noch die Aequivalente bis mit der dritten Decimale. Das Eisen hat die Zahl 350,527*).

*) Die etwas abentheuerliche Geschichte dieser Zahl beliebe man in diesem Journ. XXXVII, 74 nachzulesen.

Unsere Vorbilder in Bezug auf Quantitätsbestimmungen müssen wir in den Verfahrungsweisen der Physiker und Astronomen suchen; diese pflegen bei Aufstellung ihrer Zahlen nie die oben angeführte Regel zu verletzen, der zufolge die als Resultat hingestellte Zahl nicht blos *vorn,* sondern wo möglich auch *hinten*, wo nicht *genau,* doch wenigstens *wahrscheinlich* sein muss. Ein drückendes Gefühl muss jeden ehrlichen Chemiker überkommen, wenn er einem Kenner jener Wissenschaften gegenüber, in welchen der Calcul eine so ausgedehnte Anwendung findet und in welchen man nie mit Zahlen spielt, die decimalengeschmückten Atomgewichte und die mit deren Hülfe bis auf die dritte ja vierte Decimale ausgerechneten Analysen rechtfertigen soll. Die Versuche schwanken um halbe Procente und mehr und im berechneten mittleren Resultate figuriren Tausendtheile von Procenten!

Wir haben der ungerechten Vorwürfe, welche unseren Methoden gemacht werden, genug abzulehnen; hüten wir uns desto mehr, dass uns nicht gerechte treffen und unsere Zahlen verdächtig erscheinen lassen.

Einer der ersteren, welcher uns in Betreff der Methoden zur Bestimmung der Aequivalente gemacht worden ist, mag hier beiläufig Erledigung finden. Die Aequivalentzahlen der Elemente sind in den meisten Fällen aus einer einzigen Verbindung des Elementes, z. B. aus seiner Verbindung mit dem Sauerstoffe, abgeleitet. Man hat diess getadelt und verlangt, dass wir, so wie der Astronom seine Winkelmessung an verschiedenen Theilen des Gradbogens repetirt und aus den verschiedenen Beobachtungsreihen erst das Mittel nimmt, ein ähnliches Verfahren einschlagen und bei der Bestimmung der Aequivalente, denselben Körper erst mit dem Elemente A dann mit B, C u. s. w. verbinden, jede Verbindung analysiren, aus jeder Analyse das Aequivalent bestimmen und aus dem Mittel aller Beobachtungsreihen das wahrscheinliche Aequivalent berechnen möchten. So richtig das empfohlene Princip ist, so wenig können wir davon, wie jeder erfahrene Chemiker weiss, Gebrauch machen, da leider die meisten Körper nur sehr wenige Verbindungen eingehen, welche die zwei Erfordernisse vereinigen, dass sie in unveränderlicher Zusammensetzung und vollkommen rein darstellbar sind und zugleich nach sicheren und einfachen Methoden ana-

[tr]irt werden können. Wir sind nur selten im Stande, die auf [d]em einen Wege, z. B. Reduction eines Metalloxydes durch [W]asserstoff, erhaltene Aequivalentzahl eines einfachen Körpers [d]urch eine andere Methode von gleicher Genauigkeit zu contro- [li]ren. Wer möchte das Aequivalent des Kohlenstoffes, wie man [es] durch Verbrennung gefunden hat, etwa durch die Analyse des [C]hlorkohlenstoffes, d. h. das Resultat einer Untersuchung nach [e]iner genauen Methode durch das einer ungenauern Methode [c]ontroliren wollen? Wir sind hier in dem Falle eines messenden Astronomen, dessen Kreis nur in *einem* Quadranten hinlänglich [f]ein für genaue Messung getheilt ist. In diesem Falle würde das Ausdehnen des Verfahrens der Repetition auch auf die minder fein getheilten Quadranten statt die Genauigkeit zu erhöhen, nichts bewirken als die Verminderung der Genauigkeit der mit dem bessern Theile des Instrumentes erhaltenen genauen Beobachtung durch Vermischung derselben mit minder genauen. Für den Chemiker ist es in der Regel die schwierigste Aufgabe, die Methode und die Verbindung richtig zu wählen, welche Aussicht auf das günstigste Resultat bei der Bestimmung der Aequivalente der einfachen Körper giebt.

Ein anderer Vorwurf aber trifft viele Chemiker mit Recht. Man fragt im Allgemeinen zu wenig nach den Grundlagen für die einmal angenommenen Zahlen. Ein grosser Theil der Berzelius'schen Aequivalentzahlen ist aus Versuchen abgeleitet, die einer sehr frühen Zeit angehören und auf die man, wenn sie heute angestellt würden, gewiss keine Aequivalentzahlen gründen würde. Jene Versuche waren weit genauer, als die noch früher angestellten und die aus ihnen berechneten Zahlen sind noch heute hinreichend genau für viele Zwecke. Es giebt aber Fragen der Wissenschaft, für deren Entscheidung sie nicht hinreichend genau sind. Dreissig, ja vierzig Jahre sind seit der Aufstellung eines Theiles jener Zahlen verflossen. Die analytischen Methoden sind während dieser Zeit vielfach verbessert worden und dennoch beruhigt man sich damit, die alten Zahlen müssten ja wohl richtig sein, weil Berzelius sie bestimmt hat!

Ich habe sogar die Aeusserung gehört, die Berzelius'schen Zahlen müssten richtig sein, da ja alle Analysen zu ihrer Bestätigung dienten. Um welche Differenzen es sich bei der Frage handelt,

scheinen sich demnach nicht alle Chemiker klar gemacht zu haben.

Ich will einige Beispiele anführen und komme damit auf den Grad der wirklich erreichbaren und der nach dem Ansehen der in den neuesten Tabellen aufgeführten Aequivalentzahlen *scheinbar* erreichten Genauigkeit zurück. Das Nickel hat in den Weber'schen Tabellen die Zahl 369,330. Diese Zahl gründet sich auf *einen* vor langer Zeit von Rothoff (nicht von Berzelius) angestellten Versuch, wobei Nickeloxyd in Salzsäure gelöst, zur Trockne abgedampft und aus dem erhaltenen Chlorür das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wurde. Gegen die angewandte Methode lassen sich sehr gegründete Einwendungen machen.

Marchand und ich haben vor 7 Jahren einige Versuche über das Aequivalent des Nickels angestellt. Wir reducirten Nickeloxyd, auf verschiedene Weise dargestellt, das wir für sehr rein halten durften, durch Wasserstoffgas. Aller angewandten Vorsichtsmaassregeln ohngeachtet (Anwendung grösserer Mengen, Wägung in luftleeren Apparaten u. s. w.) erhielten wir keine hinreichend übereinstimmenden Resultate. Die aus den einzelnen Versuchen abgeleiteten Aequivalente schwankten zwischen 365,9 und 367,2 (29,1—29,3, H = 1 gesetzt). Da ich weiss, mit welcher Sorgfalt diese Versuche ausgeführt worden sind, und ich überdiess Ursache habe, den Versuch, welcher die kleinste Zahl gab, für den besten zu halten, so bin ich sehr geneigt zu glauben, ohne es indess mit Bestimmtheit behaupten za wollen, dass die Zahl des Nickels etwas kleiner ist, als sie jetzt angenommen wird. Jedenfalls aber möchten die angeführten 3 Versuche dem einen von Rothoff gegenübergestellt, doch wohl hinreichend beweisen, dass das Anhängen von drei Decimalen an eine Zahl, die noch um mehrere Ganze schwankt, keinen Sinn hat.

Für das Selen fand Berzelius das Aequivalent 495,3. Aus Sacc's späteren Versuchen ergeben sich Zahlen zwischen 490,4 und 491,5. Eine Versuchsreihe, die Marchand und ich vor 3 Jahren in Folge dieser Differenz ausführten und wobei wir ein mit der grössten Sorgfalt dargestelltes, wiederholt sublimirtes und schön krystallisirtes Selenquecksilber nach der von uns beim Zinnober angewandten, die grösste Genauigkeit gebenden Me-

Mode analysirten, ergab uns im Selenquecksilber 71,726—71,731—71,741 p. C. Quecksilber. Hieraus folgt für das Aequivalent des Selens die Mittelzahl 492,5 (39,3, H = 1 gesetzt), eine Zahl, welche sich zwischen die von Berzelius und Sacc erhaltenen stellt. Ich will nicht behaupten, dass unsere Zahl genauer sei, als eine der beiden anderen. Dazu sind unsere Versuche nicht zahlreich genug, aber ich glaube, dass sie eben so viel Anspruch haben, für Annäherungen an die richtige Zahl gehalten zu werden als die übrigen angeführten. Die Zusammenstellung der Zahlen, welche aus drei von verschiedenen Beobachtern ausgeführten Versuchsreihen erhalten worden sind: 490,3 (Sacc's eigne Berechnung) 492,5 (E. u. M.) 495,3 (Berzelius) welche im Mittel 492,7 geben, soll zunächst nur die Zahlenverschwendung in den Tabellen ins richtige Licht stellen, wo das Selen mit der Zahl 495,285 erscheint.

Diese wenigen Beispiele mögen genügen. So nothwendig die höchste erreichbare Genauigkeit des Versuchs und seiner Berechnung, so verwerflich ist der falsche Schein einer Genauigkeit, die wir bis jetzt nicht erreicht haben und noch nicht erreichen können.

XXXVII.

Ueber das Aequivalent des Phosphors.

Von

Jacquelain.

(*Compt. rend. XXXIII*, 693.)

Das Protochlorür des Phosphors wurde aus gut getrocknetem Chlor und Phosphor bereitet. Das Chlor wurde in einem Apparate ohne Korke, ohne Caoutchouc bereitet, er bestand ganz aus Glas. Der Phosphor war vorher in einer durch Schwefelsäure, dann durch Phosphorsäure getrockneten Kohlensäure-Atmosphäre geschmolzen worden.

Dieses Protochlorür des Phosphors, was bei einem Ueberschuss von Phosphor erhalten worden war, wurde zuerst destillirt,

dann mit wasserfreier Phosphorsäure drei Tage unter sehr häufigem Umschütteln in Berührung gelassen und endlich zweimal bei 85° C. aus dem Wasserbade destillirt.

Versuch I. — 1,213 Grm. erfordern 623,5 C. C. salpetersaures Silberoxyd = 3,1175 Grm. Ag = 1,020 Grm. Cl. Sehr langsame Zersetzung durch Wasser, Zusatz von etwas Salpetersäure, alsdann Anwendung von salpetersaurem Silberoxyd.

Versuch II. — 1,409 Grm. erfordern 723 C. C. salpeters. Silberoxyd = 3,615 Grm. Ag = 1,1837 Grm. Cl. Sehr langsame Zersetzung durch Wasser, Neutralisation mit kohlensaurem Natron, Concentration im Wasserbade zur Trockne, Uebersättigen mit etwas Salpetersäure, alsdann Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd.

Versuch III. — 1,756 Grm. gaben mit 3,8 Grm. PbO → 4,693 Grm. Phosphat = 0,893 Grm. PO_5.

Erste Analyse	84,08	Cl	in 100	Chlorür
Zweite Analyse	84,00	Cl	„ „	„
Mittel-Analyse	84,04	Cl	„ „	„
Aus dem Verlust	15,96	P	„ „	„
Dritte Analyse	50,85	PO_5	in 100	„

Wenn man in dem analysirten Product PCl_3 annimmt, und in der Phosphorsäure PO_5, so kommt man zu folgenden Zahlen:

$$\underset{\text{Chlor}}{84{,}04} : \underset{\text{Phosphor}}{15{,}96} = \underset{\text{Cl}}{442{,}6} \times 3 : X = \underset{\text{P}}{252{,}16}$$

$$\underset{\text{Sauerstoff}}{34{,}89} : \underset{\text{Phosphor}}{15{,}96} = \underset{\text{O}}{500} : X = \underset{\text{P}}{228{,}71}$$

Das Protochlorür des Phosphors enthielt demnach einen Ueberschuss von Chlor.

Wenn man von den bekannten Aequivalenten des Phosphors und des Chlors bei der Controle der Zusammensetzung und folglich der Formel des oben analysirten Protochlorürs des Phosphors ausgeht, so gelangt man zu folgenden Widersprüchen, weil

$$\underset{PO_5}{892{,}5} : \underset{P}{392{,}5} = \underset{PO_5}{0{,}893} : X = \underset{P}{0{,}3927}$$

daraus:

1,7560 Grm. Protochlorür	1,7560 Grm. Protochlorür
— 0,3927 „ P berechnet	— 1,4751 „ Cl gefunden
1,3633 Grm. Cl aus der Differenz.	0,2809 Grm. P a. d. Differ.

rhältnisse der Aequivalente. Verhältnisse der Aequivalente.

$$\frac{392,7}{392,5} = 1 \qquad \frac{280,9}{392,5} = 0,7156 = 1$$

$$\frac{1363,3}{442,6} = 3,08 \qquad \frac{1475,1}{442,6} = 3,3328 = 4,6.$$

Das vorige Protochlorür des Phosphors wurde mit Zinn-algam zwölf Stunden lang in Berührung gebracht, alsdann bei Grad C. im äussern Bade destillirt.

Bei dieser Arbeit geschahen alle Bestimmungen des Phos-ors durch langsame Zersetzung des Chlorürs durch Wasser, d Durchleiten eines Chlorstroms bei 70° C. während 10 Stun-n. Die Flüssigkeit wurde bei 90° C. concentrirt, bis zur streibung aller Chlorwasserstoffsäure, alsdann wurde sie mit nem bekannten Ueberschuss von Bleioxydhydrat neutralisirt; letzt wurde es sehr mässig zwischen 300 und 400 Grad C. eglüht.

Versuch IV. — 0,5005 Grm. erfordern 235 C. C. sal-etersaures Silberoxyd = 1,175 Grm. Silber = 0,3847 Grm. Cl.

Versuch V. — 1,4905 Grm. gaben mit 7,114 Grm. PbO = 7,966 Grm. Phosphat = 0,852 PO_5.

Erste Analyse	76,86	Cl in 100 Chlorür
Aus der Differenz	23,14	P „ „ „
Zweite Analyse	57,16	PO_5 in „ „

Rechnet man, wie im Vorhergehenden, so findet man:

76,86	:	23,14	=	442,6 × 3 : X	=	399,7
Chlor		Phosphor				P
34,02	:	23,14	=	500 : X	=	340,07
Oxyg.		P		Ox.		P

Also hatte das Phosphorchlorür in Berührung mit der Le-rung zu viel Chlor verloren und enthielt einen Ueberschuss n Phosphor.

Wird dieses Protochlorür der bei den Versuchen I, II und [erwähnten Controle unterworfen, so kommt man gleichfalls f unwahrscheinliche Aequivalente.

1,4905 Grm. Protochlorür	1,4905 Grm. Protochlorür
— 0,3746 „ P berechnet	— 1,1354 „ Chlor gefunden
1,1159 Grm. Chlor a. d. Differenz	0,3551 Grm. P a. d. Differenz

woher:

P	1	P	1
Cl	2,64	Cl	2,83.

Das Chlorür der Versuche I, II, III wurde nochmals über wasserfreier Phosphorsäure destillirt, alsdann bei 88° C. im äussern Bade rectificirt.

Versuch VI. — 0,7435 Grm. erfordern 355 C. C. salpetersaures Silberoxyd = 1,775 Grm. Ag = 0,581 Grm. Cl.

Versuch VII. — 0,5410 Grm. erfordern 258 C. C. salpetersaures Silberoxyd = 1,290 Grm. Ag = 0,4224 Grm. Cl; direkte Bestimmung des Chlors.

Versuch VIII. — 1,3400 Grm. erfordern 258 C. C. salpetersaures Silberoxyd = 3,1925 Grm. Ag = 1,0454 Grm. Cl; Bestimmung mittelst kohlensaurem Natron.

Versuch IX. — 1,9625 Grm. gaben mit 7,12 PbO = 8,146 Phosphat = 1,026 PO_5.

Erste Analyse	78,14	Cl in 100 Chlorür
Zweite Analyse	78,07	„ „ „ „
Dritte Analyse	78,01	„ „ „ „
Mittel	78,07	„ „ „ „
Aus d. Differenz	21,93	P „ „ „
Vierte Analyse	52,28	PO_5 in „ „

woraus:

$$\underset{Cl}{78{,}07} : \underset{P}{21{,}93} = \underset{Cl}{442{,}6 \times 3} : \underset{P}{X} = 372{,}98$$

$$\underset{Ox}{30{,}35} : \underset{P}{21{,}93} = \underset{Ox}{500} : \underset{P}{X} = 361{,}28$$

Bei der Controle der Formel durch die bekannten Aequivalente des Phosphors und des Chlors, erhält man:

1,9625 Grm. Protochlorür	1,9625 Grm. Protochlorür
— 0,4512 „ P berechnet	— 1,5313 „ Cl gefunden
1,5113 Grm. Cl a. d. Differenz	0,4312 Grm. aus der Differenz.

Diess führt zu:

P	1	P	1
Cl	2,972	Cl	3,15.

Diese Resultate machen die Zahl 372,98 für das Aequivalent des Phosphors sehr wahrscheinlich.

Phosphor, welcher drei Stunden in einer durch wasserfreie Phosphorsäure getrockneten Kohlensäure-Atmosphäre im Schmelzen erhalten worden war, wurde gewogen. Er wurde acht Tage lang der Einwirkung eines sehr langsamen Stromes von reinem Chlor, bei Gegenwart von bis zu 55 Grad erhitztem Wasser ausgesetzt, während das Chlor beständig im Ueberschuss vorhanden war.

Alles Chlor und alle Chlorwasserstoffsäure wurde durch Verdampfen im Wasserbade bei 90° ausgetrieben, und der Rückstand mit einem bekannten Gewicht Bleioxydhydrat gesättigt.

Die Wägung geschah nach dem Trocknen und gelinden Glühen, bis zu einem constanten Gewicht des Phosphates.

Versuch X. —			
	Phosphor, trockner	0,5685	Grm.
	Phosphorsäure u. Bleioxyd	8,4450	„
	Bleioxyd	7,1140	„
	Phosphorsäure	1,331	„
	Demnach fixirt. Sauerstoff	0,7625	„

Daher:

0,7625 Grm.	: 0,5685 Grm.	= 500 :	X	= 372,77
Oxygen.	Phosphor	Ox		P

Dieser letzte Versuch bestätigt die Analysen 6, 7, 8, 9 und veranlasst mich, das Aequivalent des Phosphors gegenwärtig aus dem Mittel der beiden Zahlen 372,98 + 372,77, nämlich zu 372,875 anzunehmen, eine Zahl, die 28 Einheiten weniger enthält als die Zahl 400, welche von Pelouze zufolge seiner Versuche angenommen wurde *).

---

*) Die Versuche zur Bestimmung der Aequivalente des Phosphors haben bis jetzt folgende Resultate gegeben:

Jacquelain	372,87	H = 1 = 29,8
Schrötter (dies. Journ. LIII, 435)	387,75	H = 1 = 31,0
Berzelius	392,04	H = 1 = 31,3
Pelouze	400,00	H = 1 = 32,0

Die Red.

XXXVIII.

Ueber das Zinnchlorür.

Von

Ferd. Penny.

(*Quarterly Journ. October.* 1851, 239.)

Der Hauptzweck dieser Abhandlung ist, ein schnelles Verfahren zur Bestimmung des Werthes des Zinnchlorürs kennen zu lehren.

Diese Verbindung wird bekanntlich von Färbern und Zeugdruckern in grosser Menge unter den Namen „Zinnsalz", „einfach- und doppeltsalzsaures Zinn" gebraucht, das erstere befindet sich im krystallisirten Zustande, die letzteren sind Lösungen in Wasser mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure. Der Verbrauch dieser Artikel ist sehr beträchtlich. In Glasgow allein wird die jährliche Erzeugung von Zinnsalz auf 150 bis 200 Tonnen geschätzt; in Manchester und in seiner Nachbarschaft ist der jährliche Verbrauch noch grösser, er beläuft sich vielleicht auf 250—300 Tonnen.

Eben so wie andere chemische in den Künsten gebrauchte Producte, sind diese Zinnpräparate zufälligen Verunreinigungen ausgesetzt, und es unterliegt keinem Zweifel, dass sie von einigen Händlern absichtlich verfälscht werden, um das Zinn zu sparen; indessen geschieht diess wohl nicht in so grossem Maasse, als es früher der Fall war. Metallisches Zink wurde früher einmal bei der Auflösung des Zinns in Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, nicht allein um ein theureres Metall zu ersetzen, sondern auch, wie einige glauben, um den Krystallen den eigenthümlichen perlmutterartigen oder seidenartigen Glanz, welcher gewöhnlich geschätzt wird, zu geben. Ausser Zink habe ich auch geringe Mengen von Arsenik, schwefelsauren Salzen, Kochsalz und Chlormagnesium gefunden.

Gegenwärtig werden diese Artikel in Glasgow nicht absichtlich mit Metallen verunreinigt. Die hauptsächlichsten im Zinnsalz vorkommenden, zufälligen Stoffe sind Wasser und ein Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure, die von dem unvollkommnen *Trocknen* der Krystalle herrühren. Diess findet vorzüglich bei

den fasrigen und federartigen Krystallen statt, welche beträchtliche Mengen von Mutterlauge mechanisch einschliessen.

Der Werth dieser Präparate hinsichtlich ihrer Anwendung in der Färberei, wird offenbar durch die Menge des darin enthaltenen Zinnes bedingt; es ist auch wesentlich, dass sich das Metall ausschliesslich im Zustande des Chlorürs befinde.

Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Menge von Zinn in diesen Handelsartikeln ist lange von den Geschäftsleuten gewünscht worden. Die gewöhnliche Methode zur Bestimmung des Zinnes mit Salpetersäure ist bei der Analyse des Chlorürs völlig unanwendbar; denn, während des nothwendigen Kochens wird eine beträchtliche Menge von Chlorid gebildet, welches wegen seiner leichten Flüchtigkeit beim darauf folgenden Verdampfen entweicht und einen beträchtlichen Verlust veranlasst. Ein anderes Verfahren, welches sich nach wiederholten Versuchen geeignet zeigte, ganz genaue Resultate zu geben, besteht in der Fällung des Zinns durch metallisches Zink und nachherige Verwandelung des ersteren in Zinnoxyd; diese Operationen sind aber zu langwierig und verlangen zu viele feine Manipulationen, als dass sie zu gewöhnlichen Zwecken anwendbar werden könnten. Das Verfahren mit Schwefelwasserstoff ist aus denselben Gründen noch unzulässiger.

Verschiedene Titrirmethoden sind ebenfalls zur Lösung desselben Problems empfohlen worden. Cottereau versuchte das Zinn in einer Auflösung des Zinnchlorürs durch Färben derselben mit schwefelsaurem Indigo und nachherigen Zusatz von Chlorwasser bis zur Bleichung des Indigs zu bestimmen. Ein etwas ähnlicher Versuch wurde schon vor langer Zeit von Pelouze gemacht. Gaultier de Claubry empfiehlt zu demselben Zwecke eine Normallösung von Jod in Alkohol; bei einer Reihe von Versuchen, die innerhalb eines kurzen Zeitraumes angestellt werden, ist es nicht zu bezweifeln, dass diese Methode ganz befriedigende Resultate geben wird.

Es ist indessen wohl bekannt, dass alkoholische Lösungen des Jods bei ihrer Aufbewahrung wesentlich verändert werden; es würde demnach nothwendig sein, die Normalflüssigkeit jedesmal vor ihrer Anwendung zu prüfen; es eignet sich demnach diese Methode zum gewöhnlichen Gebrauch nicht gut. Mène hat ganz kürzlich zur Analyse des Zinnchlorürs die Anwendung

des Eisenchlorids empfohlen und hat zufolge seiner Versu
ganz günstige Resultate erhalten.

Das Mittel, welches ich zur Anwendung vorschlage, ist d
doppelt-chromsaure Kali. Seine Anwendung begründet si
darauf, dass die Chromsäure, bei Gegenwart von freier Chlo
wasserstoffsäure, das Zinnchlorür in Zinnchlorid verwand
während die Chromsäure in Chromchlorid übergeht. Die an
führte Reaction mit dem doppelt-chromsauren Kali wird du
folgende Gleichung ausgedrückt:

$$3SnCl + KO, 2CrO_3 + 7ClH = 3SnCl_2 + KCl + Cr_2Cl_3 + 7HO.$$

Die Ausführung des Verfahrens ist leicht und ganz ähnl
denen der anderen Titrirmethoden. Eine Normallösung
doppelt-chromsaurem Kali wird zu einer bekannten Menge ei
wässrigen Auflösung von Zinnchlorür gesetzt, bis durch Prüf
mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd durch die E
stehung des gelben chromsauren Bleioxyds ein geringer Ueb
schuss des Chromsalzes angezeigt wird. Die Menge des r
tallischen Zinns wird aus der Menge des verbrauchten dopp
chromsauren Kalis berechnet.

Die Titrirmethoden werden jetzt so allgemein angewen
dass die dazu nöthigen Manipulationen den wissenschaftlic
Chemikern wohl bekannt sind; allein da ich wünsche, dass
ses Verfahren auch dem Gewerbtreibenden zugänglich werde,
will ich das Verfahren ausführlicher mittheilen. Ich werde
her zunächst die Operationen der Werthbestimmung „des Zi
salzes", dann die des „einfachen- und des doppelt-salzsau
Zinnoxyduls" beschreiben. Ich werde dann die Resultate eini
meiner Versuche angeben, welche in der Absicht, die wa
atomistische Zusammensetzung des krystallisirten Chlorürs
erfahren, angestellt wurden.

I. *Krystallisirtes Zinnsalz.*

Dieses Salz wird gewöhnlich an die Färber in Krügen v
kauft, die zwei bis drei Centner enthalten. Eine Probe, wel
nicht weniger als ein oder zwei Pfund beträgt, wird aus
Masse genommen und in einem Mörser zerrieben und innig
mischt. Diese Arbeit erfordert grosse Aufmerksamkeit, da

Krystalle wegen ihrer Feuchtigkeit, leicht unter dem Pistille zusammenballen.

100 Gran davon werden in einer Schale mit 2 Unzen Wasser und einer halben Unze Chlorwasserstoffsäure gelinde erhitzt. Alsdann werden 83,2 Gran doppelt-chromsaures Kali in ohngefähr 2 Unzen warmen Wasser gelöst, und sorgfältig in ein 100 Grade fassendes Alkalimeter gebracht, das mit Wasser bis zum höchsten Theilstrich angefüllt wird, durch Verschliessen mit der flachen Hand wird die innige Mischung bewirkt. Diese Menge von doppelt-chromsaurem Kali ist, wie ich zeigen werde, genau 100 Grn. reinem metallischen Zinn aequivalent; jeder Grad des Alkalimeters wird demnach einem Gran des Metalls entsprechen.

Die gewöhnlichen zur Titrirung gebrauchten Alkalimeter fassen in der Regel in 100 Graden genau 1000 Gran Wasser; für das gegenwärtige Verfahren fand ich es aber angemessner und der Genauigkeit zuträglicher, das Instrument von doppelt so grossem Inhalt zu haben, so dass also 100 Grade 2000 Gran Wasser fassen.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, die ich der Kürze wegen mit „Bleiprobe" bezeichnen werde, wird auf eine weisse Procellanplatte gesprengt. Die Lösung muss wenigstens eine Unze essigsaures Bleioxyd auf 8 Unzen Wasser enthalten und klar filtrirt sein. Die auf die Platte gesprengten Tropfen müssen ziemlich breit sein, um bei der Mischung mit dem Zinnchlorid den Erfolg zu sichern.

Die bereitete Auflösung des doppelt-chromsauren Kalis wird nun sehr vorsichtig in die Zinnauflösung gegossen, eben so wie bei den alkalimetrischen Proben, bis ein Tropfen der letzteren mittelst eines Glasstabes auf die Bleiprobe gebracht, eine schwach gelbliche Färbung zeigt. Die Operation ist nun beendet. Die Zahl der Grade von der verbrauchten Chromflüssigkeit wird sorgfältig abgelesen; diese Zahl zeigt die in 100 Theilen der Probe enthaltne Menge von Zinn.

Es möchte hier wohl zu erwähnen sein, welche Wirkungen durch die vorhergehende Operation hervorgerufen werden. Beim ersten Zusatz der Chromflüssigkeit zur Zinnauflösung wird Chromchlorid gebildet, wodurch die Mischung eine intensiv grüne Färbung annimmt; wird bei diesem Stadium des Pro-

cesses ein Tropfen der Bleiprobe zugesetzt, so wird ein weisser Niederschlag von Chlorblei erscheinen. Diese Wirkung dauert so lange fort, bis alles Zinnchlorür in Zinnchlorid verwandelt ist. Ist dieser Punkt erreicht, so wird der geringste Ueberschuss von doppelt-chromsaurem Kali mit der Bleiprobe das gelbe chromsaure Bleioxyd, gleichzeitig mit dem weissen Chlorid erzeugen, was dadurch gelb schattirt wird und die Beendigung des Versuches anzeigt.

Um die Empfindlichkeit der Nachweisung von kleinen Mengen chromsauren Kalis durch essigsaures Bleioxyd zu prüfen, und um zu sehen, ob ein grosser Ueberschuss von Chromchlorid durch seine grüne Farbe diese Reaction verändere oder verdecke, stellte ich mit Genauigkeit folgende Versuche an. Ich prüfte zuerst die Empfindlichkeit des essigsauren Bleioxyds und besprengte eine Platte damit; eine Auflösung von einem Theil Chromsalz in 10000 Th. Wasser gab in der Bleilösung eine deutlich gelbe Färbung; mit 15000 Th. Wasser war die gelbe Farbe noch etwas sichtbar, aber ganz schwach, und mit 20000 Theilen Wasser war die Färbung eben nur bemerkbar. Ich fügte dann eine Auflösung von reinem Chromchlorid zu einer Auflösung von doppelt-chromsaurem Kali hinzu, bis die Mischung eine dunkelgrüne Farbe hatte. Durch verschiedene progressive Versuche überzeugte ich mich, dass ein Theil Chromsalz, was auf angegebene Weise gefärbt ist, noch in 10000 Th. Wasser entdeckt werden kann.

Diese Resultate werden genügen um zu zeigen, dass um einen Ueberschuss der Chromflüssigkeit anzuzeigen, eine starke Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, wiewohl sie in kleinen Tropfen gebraucht wird und Chromchlorid zugegen ist, eine ausserordentlich empfindliche Probe abgiebt; sie wird demnach mit Zuversicht zu den gewöhnlichen praktischen Verfahren benutzt werden können. Es wird allerdings etwas Uebung erfordert, um genau den Punkt zu erreichen, wo die gelbe Färbung erscheint, ich habe indessen beobachtet, dass Personen, die vorher mit den Manipulationen der Titrirmethode unbekannt waren, keine Schwierigkeit hatten, nach zwei oder drei Versuchen zu entscheiden, wenn der Zusatz der normalen Chromauflösung nicht mehr nöthig war.

Der Bequemlichkeit wegen habe ich die Menge des zu jeder Operation gebrauchten Zinnsalzes auf 100 Gran festgesetzt. Der Versuch kann natürlich eben so leicht mit 500 oder 1000 ausgeführt werden als mit 100 Gran. Bei der Analyse der käuflichen Producte, wo es vielleicht die Werthbestimmung von einigen Centnern oder Tonnen gilt, wird die Anwendung von grossen Mengen unzweifelhaft von wesentlichem Vortheil sein.

Wenn es wünschenswerth ist, den Versuch ganz genau zu machen, so empfehle ich, 40 Gran doppelt-chromsaures Kali in Wasser zu lösen, der Zinnauflösung zuzufügen, aber nur 10 Grn. des Chromsalzes in das Alkalimeter zu bringen. Das übrige des Verfahrens geschieht wie vorher. Durch diese Abänderung ist es sehr leicht, den Ueberschuss der Chromflüssigkeit bis auf einen halben Grad des Alkalimeters zu beschränken, welcher äquivalent ist 0,5 Gran des Salzes.

Ich bediene mich häufig noch einer anderen Probe zur Entdeckung kleiner Mengen von Chromsäure und doppelt-chromsauren Kalis. Diese besteht aus einer wässrigen Auflösung von Schwefelcyankalium und reinem schwefelsauren Eisenoxydul, welche schwach mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert wird. Eine weisse Platte wird mit dieser Mischung besprengt und mit der zu untersuchenden Auflösung zusammengebracht, wie wenn das essigsaure Bleioxyd gebraucht würde. So lange die Zinnauflösung etwas Zinnchlorür enthält, so ist wenig oder keine Wirkung in der Schwefelcyanmischung zu erkennen; sobald aber die vollständige Umwandlung in Chlorid erfolgt und der geringste Ueberschuss von Chromsäure in der Lösung enthalten ist, so wird eine dunkelbraune oder rothe Färbung erzeugt. Die Tiefe der Farbe hängt ganz von der Menge der vorhandenen Chromsäure ab. Bei einer ausserordentlich geringen Menge ist die Farbe bräunlich, bei einer etwas grösseren ist sie aber blutroth. Es ist von keinem Einfluss, wenn die Mischung des schwefelsauren Eisenoxyduls mit Schwefelcyankalium blassroth gefärbt ist, da diese geringe Färbung auf der Platte kaum bemerkbar ist. Diese Mischung ist ein ausserordentlich feines Reagens. Ein Theil des Doppelchromates wird in 10000 Theilen Wasser leicht entdeckt, auch wenn die Lösung mit Chromchlorid gefärbt ist; ein Theil in 20000 Theilen reinem Wasser lässt sich noch erkennen. Ich bin geneigt dieser Probe den Vorzug zu geben,

weil die Färbung deutlicher ist und weil sie leichter erkannt werden kann, als die gelbe Farbe beim essigsauren Bleioxyd; da aber grosse Sorgfalt auf die Bereitung der Schwefelcyanprobe verwendet werden muss, so befürchtete ich, dass sie bei ungeübten Arbeitern leicht Fehler veranlassen könnte.

Ich habe diese Probe auch sehr zweckmässig bei der Bestimmung der arsenigen Säure durch doppelt-chromsaures Kali gefunden; ich behalte mir aber die Beschreibung ihrer Anwendung zu diesem Zwecke für eine spätere Zeit vor.

II. Einfach-salzsaures und doppelt-salzsaures Zinn.

Bei der Werthbestimmung dieser Präparate wich ich etwas von dem eben bei dem „Zinnsalz" beschriebenen Verfahren ab. Anstatt die Auflösung des doppelt-chromsauren Kalis in die des Zinnes zu giessen, zog ich vor, das Alkalimeter mit der Zinnauflösung zu füllen und sie nach und nach einem bekannten, in Wasser gelöstem Gewicht von Chromsalz zuzufügen, bis die Chromsäure vollständig desoxydirt war. Dieses Resultat wird sofort angezeigt, wenn die Mischung mit der Schwefelcyanprobe nicht mehr die rothe Färbung erzeugt, oder wenn sie mit essigsaurem Bleioxyd keine gelbe Färbung giebt. Bei dieser Methode wird es ebenfalls bemerkt, dass die allmählichen Farbenveränderungen, welche die Auflösung während dem Zusatz der Zinnflüssigkeit erleidet, mit hinlänglicher Sicherheit die Nähe der Vollendung des Processes anzeigt. So lange noch eine bestimmbare Menge des unveränderten Chromsalzes zugegen ist, hat die Auflösung eine gelbe Färbung; sobald aber die Desoxydation beendigt ist, wird sie rein grün. Die nothwendigen Manipulationen sind folgende:

500 Gran der Probe, entweder „einfaches" oder „doppelt-salzsaures Zinn" werden in das Alkalimeter gegossen, und mit so viel Wasser versetzt, dass es bis zum 0° angefüllt werde; die beiden Flüssigkeiten werden innig durch Schütteln gemischt.

41,6 Gran doppelt-chromsaures Kali werden in einer Schale mit 2 Unzen warmem Wasser und einer viertel Unze Chlorwasserstoffsäure gelöst. In diese Mischung wird allmählich die Zinnsolution aus dem Alkalimeter in kleinen Portionen gegossen, bis ein herausgenommener Tropfen mit der Schwefelcyanprobe keine rothe oder dunkle Färbung erzeugt. Die Zahl der ver-

...chten Grade wird abgelesen; durch Division von 1000 durch ...e Zahl, erhalten wir das Verhältniss des Zinns in 100 Th. ...r Probe. In einem besondern Versuche mit einer Probe des ...pelt-salzsauren Zinnes" von 1,6 spec. Gew. fand ich, dass, ...n das Alkalimeter 500 Gran enthielt, 41,6 Gran doppelt-...omsaures Salz 35 Grade erforderten, was gleich ist 28,57 $\frac{0}{0}$ ... Von einer Probe des „einfachen salzsauren Zinnes" ...2 spec. Gew.) wurden 47,5 alkalimetrische Grade erfordert, ...he aequivalent sind 21 $\frac{0}{0}$ Zinn.

Bei der Anwendung dieser Verfahrungsweisen muss das ...elt-chromsaure Kali vollkommen rein sein. Das gewöhn-... im Handel vorkommende ist zu diesem Zweck ganz un-...hbar wegen einer reichlichen Beimischung von schwefel-...m Kali; durch zwei- oder dreimalige Krystallisation kann ...dessen leicht gereinigt werden. Vor dem Gebrauch muss ...in gepulvert und bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt ...en.

Quantitative Bestimmung des doppelt-chromsauren Kalis und des metallischen Zinnes.

Bei der Anwendung der Titrirmethoden zu praktischen ...ken in den chemischen Künsten, ist es ohne Frage von ...grössten Wichtigkeit mit strenger Genauigkeit die quantita-... Verhältnisse des Bestimmungsmittels und der auf ihren ...h zu prüfenden Substanz zu untersuchen. Im vorliegenden ... sind es das doppelt-chromsaure Kali und das metallische ... Es ist ganz nutzlos, zur Basis unsrer Berechnungen die ...hnlich für diese Substanzen angenommenen Atomgewichts-...n zu nehmen, da sie keineswegs genügend festgestellt sind. ...abe an einem anderen Orte *) auf die Abweichungen der ...n aufmerksam gemacht, welche aus der Atomgewichtszahl ...Chroms abgeleitet werden. Die Zahl des Zinnes befindet ...in keiner besseren Lage. Nach den Untersuchungen von ...zelius ist das Atomgewicht des Zinnes 58,8, die neueren ...rsuchungen von Mulder und Vlaanderen geben genau ...). Diese Zahlen wurden erhalten durch Verwandlung eines

*) *British Association Report.* 1850.

**) Dies. Journ. XLVIII, 31.

bekannten Gewichts von Zinn in Zinnoxyd, ein Verfahren, wa schwerlich geeignet ist, die Entscheidung zwischen zwei einande so nahe stehenden, streitigen Zahlen herbeizuführen. Die fol gende Tabelle zeigt die Mengen des doppelt-chromsauren Kalis, welche von 100 Theilen metallischen Zinnes erfordert werden, je nach den verschieden angenommenen Atomgewichten des Zinnes und des Chroms, und nach dem des Kalium zu 39.

Atomgewicht des Zinnes.	Chrom zu 26	Chrom zu 26,5	Chrom zu 27	Chrom zu 28
58,0	84,4	85,0	85,63	86,78
58,5	83,75	84,3	84,90	86,04
58,8	83,33	83,9	84,46	85,60
59,0	83,00	83,6	84,18	85,31

Bei Vergleichung dieser Zahlen finden wir das Maximum der Menge von doppelt-chromsaurem Kali, welche von 100 Th Zinn erfordert wird, zu 86,78 Theilen und das Minimum zu 83 Theilen, Resultate, die, wie ich glaube, sehr viel die zuläs sigen Grenzen der Versuchsfehler übersteigen, wenn reine Ma terialien angewandt werden.

Ich hielt es mit Beiseitelassung der gegenwärtigen Atom gewichte für besser, der Wahrheit durch den direkten Versuc nahe zu kommen.

Ich bereitete etwas metallisches Zinn aus sorgfältig gerei nigtem Zinnoxyd, und löste eine gewisse Menge davon in starke Chlorwasserstoffsäure. Zu der mit Wasser verdünnten Auflösun wurde erst eine etwas geringere Menge des Bichromates, als di welche durch vorläufige Versuche als hinreichend bestimmt wa zugefügt und dann tropfenweise die weitere Menge aus dem Al kalimeter, welches nur 5 Gran Salz enthielt, zugesetzt, bis di geringste bestimmbare Wirkung mit der Schwefelcyanprobe her vorgebracht wurde. Ich wiederholte verschiedene Male diese Versuch, und fügte auch zur Veränderung die Zinnauflösung i die des Chromsalzes. Ich bediente mich auch der Bleiprob welche indessen ein etwas höheres Resultat giebt, hinsichtlic der Menge des verbrauchten Bichromates, als die Schwefelcyan probe, da, wie ich bereits erwähnt habe, die gelbe Färbun nicht so leicht erkannt wird, als die rothe bei letzterer Prob

Mittel aller meiner Versuche gab mir das Verhältniss auf Zinn, 83,2 Bichromat, was mit Zuversicht zur Basis der Berechnung bei der Werthsbestimmung des Zinnchlorürs angenommen werden kann. Eine viel grössere Reihe von Versuchen würde nöthig sein, um die Frage über die Atomgewichte des Chroms und des Zinnes zu entscheiden; aber die gegenwärtigen Resultate, wiewohl sie keinen Anspruch auf die Entscheidung dieses wichtigen Gegenstandes haben, werden gewiss hinreichend beweisen, dass die alten, für diese Metalle angenommenen Zahlen, nämlich 28 und 58, nicht richtig sein können.

IV. Zusammensetzung des krystallisirten Zinnchlorürs.

Alle Autoritäten scheinen hinsichtlich der Zusammensetzung des Zinnchlorürs in der Formel SnCl,3HO*) übereinzustimmen. Ich habe nach verschiedenen Methoden viele Sorten dieses Salzes, die auf verschiedene Weise erzeugt waren, analysirt, habe aber niemals mehr als 2HO finden können, was unzweifelhaft das atomistische Verhältniss ist. Der Irrthum, 3 Atome anzunehmen, kann durch die grosse Schwierigkeit, die Krystalle in trocknem Zustande zu erhalten, entstanden sein. Die gewöhnlich zum Trocknen der Salze angewendeten Methoden sind bei diesem Salze unanwendbar, wegen seiner ausserordentlich leichten Zersetzbarkeit besonders in der Hitze und an der Luft; über Schwefelsäure wird es wasserfrei.

Bei der Krystallisation dieses Salzes im Grossen werden gewöhnlich zwei Arten von Krystallen erhalten. Die eine Art scheidet sich gewöhnlich an den Seiten des Gefässes ab, die andere bildet sich gewöhnlich in den mittleren Theilen der Lösung. Die ersteren sind rhombische Prismen, häufig gross und verwachsen, weswegen sie für Alaun gehalten worden sind. Die letzteren sind ausserordentlich fein und nadelförmig mit einem eigenthümlichen, seidenartigen Glanz, weshalb sie vorgezogen werden. Diese werden sehr schön erhalten, wenn die Mutterlauge von Zinnsalz vorsichtig krystallisiren gelassen wird.

Es giebt eine andere Art von Krystallen des Chlorürs,

---

*) Nach Berzelius enthält dasselbe nur 1 Aeq. HO, nach Mitscherlich's Lehrbuch enthält dasselbe 2 Aeq.

D. Red.

welche bei der Fabrication Schwierigkeiten machen. Sie
steben aus ausserordentlich dünnen und perlmutterartigen Sch
pen; ihre Bildung wird gewöhnlich beobachtet, wenn alte Fl
sigkeiten, welche viel der Luft ausgesetzt waren, verarbe
werden. Ich werde auf diese Krystalle wieder zurückkomm

Ich machte verschiedene Versuche, das käufliche Zinn
zu reinigen, durch Umkrystallisiren mit destillirtem, mit Chlor
wasserstoffsäure angesäuerten Wasser; aber der Versuch i
Kleinen gelang nicht. Nachdem ich verschiedene andere Me
thoden versucht hatte, kam ich auf eine neue Art der Reinigung,
die mir nach einiger Uebung reine und trockne Krystalle gab.

Bei meinen Versuchen mit gewöhnlichen Krystallen hatte ich oft Gelegenheit, die sehr niedrige Temperatur zu beobachten, bei welcher sie durch die Wärme geschmolzen wurden, und da ich in dieser Hinsicht keinen constanten Punkt finden konnte, so machte ich dieses zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung. Die Krystalle wurden vorsichtig in einer kleinen Flasche, welche in ein Wasserbad gestellt war, erhitzt; sowohl in das Wasser als auch in die Krystalle tauchten Thermometer. Der Versuch begann bei 60° F.; die folgenden Resultate wurden sorgfältig beobachtet. Bei 90° begann das Salz zu erweichen, bei 100° war es theilweise geschmolzen und bei 105° kam es vollkommen in Fluss. Es wurde dann allmählich erkalten gelassen, wobei nicht eher eine Veränderung der Temperatur beobachtet wurde, als bis sie auf 90° gesunken war, wo die Krystallisation anfing und die Temperatur schnell bis auf 105° stieg, welcher Punkt einige Zeit constant blieb. Sie sank langsam bis sie wiederum 90° erreichte, wo die Erstarrung vollkommen eintrat. Ich wiederholte den Versuch mehrmals mit beinahe dem nämlichen Erfolge. Die Krystallbildung des Zinnchlorürs nach diesem Verfahren ist ein sehr schönes Beispiel der Krystallisation. Das geschmolzene Salz wird nicht unregelmässig fest, wie es gewöhnlich bei Salzen der Fall ist, auch bildet sich keine Kruste an der Oberfläche, wenn das Flüssige vor der Erschütterung und vor zu rascher Abkühlung durch die Luft geschützt wird. Breite und wohl ausgebildete Prismen, häufig über einen Zoll lang, schiessen in strahliger Form an den Wänden der Gefässe an. Wenn, sobald sich eine grössere Menge abgeschieden hat, die noch bleibende Flüssigkeit abgegossen wird, so bleiben

...ichend harte und starke Krystalle, die sich aufbewahren ... zurück. Bekanntlich werden Wismuth, Schwefel und ... Substanzen auf ähnliche Weise krystallisirt; in diesen ... vermögen wir aber nicht die wirkliche Bildung der Krystalle zu beobachten und erblicken nur das Resultat, wenn die ... Flüssigkeit abgegossen und die Kruste entfernt ist. Beim Zinnchlorür lässt sich indessen das ganze Wachsthum der Krystalle beobachten, und man kann bei Anwendung kleiner Mengen in wenigen Minuten den Versuch ausführen. Es giebt kein instructiveres und schnelleres Experiment als dieses.

Ich benutzte dieses Verfahren zur Reinigung einer zur Analyse bestimmten Menge von Zinnchlorür. Die Operation wurde zwei Mal mit einer beträchtlichen Menge von Krystallen wiederholt, wobei der noch flüssige Theil abgegossen wurde und ich die breitesten und am meisten ausgebildeten Prismen aussuchte.

Die Menge des Zinnes wurde auf zweierlei Art bestimmt: erstens mit doppelt chromsaurem Kali, wie vorher; zweitens durch Auflösen von 50 Gran in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, und durch Fällung des Zinnes mit einer Zinkstange. Das Zinn wurde dann unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln in Zinnoxyd verwandelt und aus dem Gewicht desselben das metallische Zinn berechnet. Die nach diesen beiden Methoden erhaltenen Resultate stimmen sehr genau mit einander überein.

Zur Bestimmung des Chlors wurden 20 Gran durch Zink wie vorher gefällt; die Flüssigkeit wurde mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt und das Chlor aus dem Chlorsilber berechnet.

Die Menge des Wassers wurde dadurch bestimmt, dass ich ein bekanntes Gewicht des Salzes mehrere Stunden über Schwefelsäure unter einer Luftpumpe austrocknete.

Die verschiedenen Analysen ergaben:

Zinn	52,36
Chlor	31,53
Wasser	16,11
	100,00

Ich habe auf gleiche Weise verschiedene Arten von Krystallen untersucht, welche sorgfältig aus der Mitte oder an den Seiten des Krystallisationsgefässes gesammelt waren, eben so wie eine beträchtliche Menge der feinen Krystalle, welche sich

langsam aus der Mutterlauge abgeschieden hatten. Die in allen diesen Fällen erhaltenen Resultate stimmen ganz genau mit den oben angegebenen überein, und es bleibt kein Zweifel, dass das krystallisirte Zinnchlorür nur 2 Atome Wasser enthält.

Nachdem diese Analysen vollendet waren, fand ich, dass die Zusammensetzung dieses Salzes bereits von Thomas Henry (*Philos. Transactions 1845, 11*) bei einer Arbeit über das Zinnjodid untersucht worden ist. Sein analytisches Verfahren zur Bestimmung des Zinnes und Chlors weicht sehr von dem von mir angewandten ab. Er bestimmte das Zinn durch Schwefelwasserstoffgas und das Chlor in der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd. Seine Resultate sind mit den meinigen fast identisch und zeigen deutlich, dass die Formel der Krystalle SnCl, 2HO ist. Das spec. Gew. der Krystalle bei 60° F. ist 2,710, und im geschmolzenen Zustande bei 100° F. 2,5876.

Die flockige Varietät des krystallisirten Chlorürs, welche früher erwähnt wurde, gab folgende Resultate:

Zinn	52,2
Chlor	30,9
Wasser	16,2
	99,3

Man wird finden, dass der Verlust bei der Analyse etwas zu gross ist, und dass die Menge des Chlors etwas geringer ist, als die, welche bei den gewöhnlichen Krystallen gefunden wurde. Ich bin geneigt, den Verlust einer Beimischung einer kleinen Menge von Zinnoxychlorid zuzuschreiben; die Ursache mag aber sein, welche sie will, so ist doch ganz klar, dass diese Krystalle dieselbe Zusammensetzung mit der nadelförmigen Varietät haben, welche in der Form, wahrscheinlich durch eine in der Flüssigkeit enthaltene kleine Menge von Oxychlorid und vielleicht Bichlorid, verändert wurde. Werden sie durch die Wärme geschmolzen und wieder erkalten gelassen, so krystallisiren sie in der gewöhnlichen, nadelartigen Form.

Thomson erwähnt (*System of Chemistry II, 822*) schuppige Krystalle von Chlorzinn und behauptet, dass sie aus Chlorür und Chlorid bestehen; er giebt aber die Einzelheiten der Analyse nicht an.

Die beschriebenen flockigen Krystalle werden schnell erzeugt,

wenn zu einer gestandenen und concentrirten Auflösung von Chlorür ein Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und die Mischung in einem verschlossenen Gefässe einige Tage bei ohngefähr 40° erhalten wird. Sie können noch leichter und schneller erhalten werden, wenn eine kleine Menge alter Krystalle in Mutterlauge gelöst und die Auflösung wenige Stunden in das Vacuum über Schwefelsäure gebracht wird. Die auf diese Weise gebildeten Krystalle sind bisweilen zwei bis drei Zoll lang, und beinahe eben so breit, aber ausserordentlich dünn und weich; aus der Flüssigkeit entfernt, werden sie fast breiartig.

Wegen der Leichtigkeit, mit welcher das Zinnsalz in der Wärme schmilzt, ist es nöthig, den Vorrath an einem kalten Orte, fern von den Feuerungen und Oefen zu halten. Thörichterweise stellen einige Zeugdrucker die das Zinnsalz enthaltenden Krüge in geheizte Räume, so dass in ganz kurzer Zeit ein Theil des Salzes schmilzt und sich am Boden des Kruges als ein Schlamm ansammelt, was nicht nur einen Verlust des Artikels und vielleicht Schaden an der Waare, sondern auch häufig unverdienten Tadel dem Verkäufer zuzieht.

Wegen seiner ausserordentlichen Neigung, sich im feuchten Zustande bei der Berührung mit der Luft zu verändern, ist es begreiflicherweise nöthig, es sobald als möglich nach seiner Bereitung zu verbrauchen und in sorgfältig verschlossenen Gefässen aufzubewahren. Seine Reinheit könnte vielleicht besser erhalten werden, wenn es in kleineren Krügen verkauft würde.

Zinnfolie.

Eine sehr beträchtliche Menge des unter diesem Namen verkauften Artikels besteht nur aus Bleiplatten, welche mit Zinn überkleidet sind. Die Verfälschung kann leicht entdeckt werden; wenn die verdächtige Folie einige Male hinter einander in mässig starke Salpetersäure eingetaucht wird. Reine Zinnfolie wird nach einigen Eintauchungen vollständig in Zinnoxyd verwandelt, welches sich in der Säure absetzt, während unreine Folie, derselben Behandlung unterworfen, schnell ihre Zinndecke verliert, und die Bleiplatte mit ihrer characteristischen Farbe und ihrem Ansehen zurücklässt. Die verfälschte Folie besitzt auch einen grösseren Glanz als die reine, so dass sie, mit einander verglichen, leicht

unterschieden werden können. Eine Probe der unreinen Folie gab bei der Analyse in 100 Theilen:

Blei	65
Zinn	35
	100

Diese Verfälschung scheint nicht allgemein bekannt zu sein.

XXXIX.

Ueber die Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit dem Kobaltoxyde und dem Nickeloxyde.

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Acad. d. Wissensch. Decbr. 1851.)

Wird eine Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxyd durch kohlensaures Natron gefällt, so entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung $2\dot{\mathrm{C}}\mathrm{o}\ddot{\mathrm{C}} + 3\dot{\mathrm{C}}\mathrm{o}\dot{\bar{\mathrm{H}}} + \dot{\bar{\mathrm{H}}}$, in welchem das Carbonat mit dem Hydrat mit nicht geringer Verwandtschaft verbunden sind, da er von derselben Zusammensetzung erhalten wird, wenn er sowohl aus concentrirten als auch aus verdünnten Auflösungen in der Kälte, und selbst aus concentrirten Lösungen bei der Kochhitze gefällt wird. Er enthält aber in allen Fällen Schwefelsäure als unlösliches basisches Oxyd. Nur wenn verdünnte Lösungen bei der Kochhitze zersetzt werden, so entsteht eine Fällung, die sich der Zusammensetzung $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{o}\ddot{\mathrm{C}} + 2\dot{\mathrm{C}}\mathrm{o}\dot{\bar{\mathrm{H}}} + \dot{\bar{\mathrm{H}}}$ nähert. Bei allen diesen Niederschlägen aus Kobaltoxydauflösungen durch kohlensaures Alkali ist zu bemerken, dass sie ganz ausserordentlich schwer auszuwaschen sind.

Wird die Auflösung des schwefelsauren Kobaltoxyds mit einem Ueberschuss von zweifach-kohlensaurem Kali in der Kälte versetzt, so entsteht unter lebhafter Kohlensäureentwickelung ein voluminöser rosenrother Niederschlag, der sich durch längeres Stehen in ein Haufwerk von deutlich erkennbaren Krystallen umwandelt, welche von der Zusammensetzung $\dot{\mathrm{K}}\ddot{\mathrm{C}}_2 + 2\dot{\mathrm{C}}\mathrm{o}\ddot{\mathrm{C}} + 10\dot{\bar{\mathrm{H}}}$

sind, welche Verbindung auch Deville vor kurzer Zeit dargestellt hat. Die Darstellung dieses merkwürdigen Doppelsalzes gelingt aber nicht immer, da die beiden Salze, aus denen es besteht, nur mit sehr geringer Verwandtschaft verbunden sind. Werden namentlich die Lösungen der sich zersetzenden Salze verdünnter angewendet, oder wendet man zur Fällung zweifach-kohlensaures Natron an, so erhält man nach langem Stehen Verbindungen von der Zusammensetzung $\dot{Co}\dot{H} + 10\dot{Co}\ddot{C}$.

Die Verbindung des kohlensauren Kobaltoxyds mit Kobaltoxyd-Hydrat $2\dot{Co}\ddot{C} + 3\dot{Co}\dot{H} + \dot{H}$ wird bei 150° C. dunkelbraun; es oxydirt sich dann das Hydrat zu Superoxydhydrat, aber das kohlensaure Oxyd bleibt noch unverändert. Bei 300° C. aber nimmt sie eine tiefschwarze Farbe an und verwandelt sich in ein Superoxydhydrat von der Zusammensetzung $\dot{H}\ddot{C}o_4$.

Das Nickeloxyd fällt aus der Auflösung des schwefelsauren Nickeloxyds durch kohlensaures Natron als eine Verbindung von der Zusammensetzung $2\dot{Ni}\ddot{C} + 3\dot{Ni}\dot{H} + 2\dot{H}$, sowohl wenn concentrirte als auch wenn verdünnte Lösungen in der Kälte mit einander vermischt werden. Auch selbst bei der Kochhitze geben concentrirte Auflösungen einen Niederschlag von fast derselben Zusammensetzung, nur wenn verdünnte Auflösungen in der Kochhitze zersetzt werden, so wird bedeutend viel Kohlensäure verjagt.

Durch Behandlung einer Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxyd mit zweifach-kohlensaurem Kali erhält man ein deutlich krystallisirtes Doppelsalz von der Zusammensetzung $\dot{K}\ddot{C}_2 + 2\dot{Ni}\ddot{C} + 10\dot{H}$; durch kohlensaures Natron aber nur eine nicht krystallinische Verbindung von $\dot{Ni}\dot{H} + 5\dot{Ni}\ddot{C}$.

Bei 150° C. bildet sich in der Verbindung $2\dot{Ni}\ddot{C} + 3\dot{Ni}\dot{H} + 2\dot{H}$ noch kein Superoxyd, sie verliert nur etwas Kohlensäure. Bei 200° C. aber bildet sich etwas Superoxyd, aber sie behält bei dieser Temperatur fast noch die ganze Menge der Kohlensäure, welche sie bei 150° noch enthalten hatte. Erst bei 300° C. verliert sie sämmtliche Kohlensäure, und verwandelt sich in ein schwarzes Pulver von der Zusammensetzung $\dot{H}\dddot{Ni} + 6\dot{Ni}$.

XL.

Ueber die Zusammensetzung und Eigenschaften der Bleicarbonate, welche das Bleiweiss des Handels ausmachen.

Von

Arthur Phillips,

(Quarterly Journ. of the Chem. Soc. IV, 2. No. XIV, p. 165.)

Die bedeutende Abweichung, welche sich in den bisher bekannt gemachten Analysen des Bleiweisses bei den einzelnen Experimentatoren vorfinden, veranlassten Ph., genaue Analysen vorzunehmen. Er verfuhr dabei folgendermaassen: das zu untersuchende Material wurde erst unter der Luftpumpe über Schwefelsäure völlig getrocknet, dann in einem Dampfbade bei +100° C.; man kann indessen unbesorgt bei +105° trocknen, ohne dass bis dahin weiterer Verlust eintritt. Unter der Luftpumpe verlor die Substanz durchschnittlich 0,001 ihres Gewichts, bis 150° C. (300° F.) gab sie ihr sämmtliches gebundenes Wasser ab und bei 160° C. fing sie an, Kohlensäure zu verlieren. Die Analyse wurde in einer Kugel von hartem Glas ausgeführt, welche an einer Seite mit der Luft durch ein Kalirohr, von der andern Seite mit einem Chlorcalciumrohr, einem Kaliapparat mit Lösung und durch diesen mit einem Aspirator in Verbindung stand. Die Kugel wurde bis zur Rothgluth erhitzt und Wasser und Kohlensäure direct gewogen.

Die analysirten Bleiweisssorten waren nach holländischer Methode dargestellt, frisch aus dem Bett entnommen und bei 100° getrocknet.

W. Blackett. Bleiweiss, sehr hart und fest.

	1.	2.		nach 1.	nach 2.
Kohlensäure	11,26	11,26	Kohlensaures Bleioxyd	68,53	68,43
Bleioxyd	86,52	86,51	Bleioxyd	29,33	29,34
Wasser	2,24	2,23	Wasser	2,24	2,23
	100,02	100,00			

Darlington. Bleiweiss, hart und fest.

	1.	2.		nach 1.	nach 2.
Kohlensäure	11,73	11,52	Kohlensaures Bleioxyd	71,29	70,00
Bleioxyd	86,23	86,50	Bleioxyd	26,67	28.02
Wasser	2,09	2,02	Wasser	2,09	2,02
	100,05	100,04		100,05	100,04

Bisweilen bildet sich bei der holländischen Methode auf dem fetall ein eigenthümlicher weicher, schaumiger Ueberzug von leiweiss, welcher von den Fabrikanten als weniger deckend rworfen wird. Derselbe besteht aus

	1.	2.		nach 1.	nach 2.	
ohlensäure	11,49	11,67	Kohlens. Bleioxyd	69,80	70,93	W. Blackett Bleiweiss.
leioxyd	86,14	86,09	Bleioxyd	27,83	26,83	
asser	2,37	2,32	Wasser	2,37	2,32	
	100	100,08		100	100,08	

	1.	2.		nach 1.	nach 2.	
ohlensäure	11,36	11,70	Kohlens. Bleioxyd	69,09	71,09	Darlington Bleiweiss.
leioxyd	86,40	86,14	Bleioxyd	28,68	26,75	
asser	2,23	2,20	Wasser	2,23	2,20	
	100	100,04		100	100,04	

Es sind also die vier untersuchten Sorten gleich zusammen-setzt und zwar nach der Formel $2\dot{Pb}\ddot{C}+\dot{Pb}\dot{H}$, welche in 100 heilen verlangt

Bleioxyd	86,38	übereinstimmend	86,31
Kohlensäure	11,31	mit dem Mittel	11,50
Wasser	2,21	aus den 4 Analysen	2,21

Eine Ausnahme machte unter einer grossen Anzahl Analysen r eine Sorte von Blackett Bleiweiss, welche bestand aus

	1.	2.		nach 1.	nach 2.		Mittel	nach der Formel $3\dot{Pb}\ddot{C}+\dot{Pb}\dot{H}$
ohlensäure	12,44	12,73	$\dot{Pb}\ddot{C}$	75,63	77,37	$\dot{Pb}$	85,52	85,66
leioxyd	85,69	85,36	$\dot{Pb}$	22,51	20,72	$\ddot{C}$	12,68	12,62
asser	1,52	1,64	$\dot{H}$	1,52	1,64	$\dot{H}$	1,58	1,72
	99,65	99,73		99,66	99,73			

d eine Art Darlington Bleiweiss, dessen Zusammensetzung it der Formel $5\dot{Pb}\ddot{C}+\dot{Pb}\dot{H}$ nahe übereinstimmt.

Der grosse Unterschied zwischen den durch Fällung erhal-nen Niederschlägen von kohlensaurem Bleioxyd und dem Blei-eiss des Handels in Bezug auf Farbe und Körper veranlassten h. zur Untersuchung der ersteren.

Wird 1 Aeq. $\dot{Na}\ddot{C}$, in heissem Wasser gelöst, zu 1 Aeq. $\dddot{N}$, ebenfalls in heissem Wasser gelöst, zugesetzt, so entweicht lange $\ddot{C}$, bis $^2/_3$ des Natronsalzes zugefügt sind.

Wurde die Lösung des $\dot{Pb}\dddot{N}$ zu der der Soda gesetzt, so g umgekehrt erst beim Zusatz des letzten Drittel die Kohlen-ureentwickelung an und fuhr bis zu Ende fort.

Die drei zur Untersuchung gewählten Niederschläge waren so dargestellt.

I. Heisse Lösung von $\dot{Na}\ddot{C}$ wurde zu einer siedenden Lösung von $\dot{Pb}\ddot{\ddot{N}}$ gesetzt, welche in grossem Ueberschuss blieb.

II. Die heisse Natronsalzlösung wurde im Ueberschuss zu dem Bleisalz hinzugefügt, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirte.

III. Heisse Bleisalzlösung wurde in geringem Ueberschuss mit der heissen Natronsalzlösung vermischt.

Die drei Niederschläge wurden bei 100° C. getrocknet und dann analysirt. Das Resultat war:

	No. I.		No. II.		No. III.	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.
Kohlensäure	14,43	14,43	15,59	15,46	16,23	16,39
Bleioxyd	84,50	84,47	83,89	84,00	83,52	83,46
Wasser	1,10	1,10	0,63	0,54	0,31	0,27
	100,03		100,11	100	100,06	100,12

	I.	II.	III.
Kohlensaures Bleioxyd	87,69	94,82	99,12
Bleioxyd	11,22	5,14	0,68
Wasser	1,10	0,58	0,29

Diese Zusammensetzung führt zu keiner einfachen rationellen Formel, es scheinen daher jene Niederschläge Mischungen zu sein. Sie unterscheiden sich durch ihre Form von den Bleiweisssorten, indem diese amorph, jene aber krystallinisch unter dem Microscop erscheinen.

Endlich hat Ph. auch ein unvollkommen krystallisirtes *Weissbleierz* von Teesdale (Grafschaft Durham) untersucht, auf dieselbe Weise, wie die Bleiweisse. Er erhielt als Zusammensetzung in 100 Theilen:

	1.	2.
Bleioxyd	83,56	83,55
Kohlensäure	16,05	16,52
	99,61	100,07

fand aber nachher, dass noch 1,23 p. C. kieselerdehaltige Substanzen nebst Spuren von Eisen und Kalk darin enthalten waren.

Die Abweichung, welche Richardson's*) Analysen von denen Hochstetter's**), Mulder's***) und Link's zeigen,

---

*) S. Graham-Otto, Lehrb. 2te Aufl. II, 2. p. 868.
**) S. d. Journ. XXVI, 338.
***) S. d. Journ. XIX, 70.

mit denen die oben angeführten zum Theil ziemlich nahe übereinstimmen, hat ihren Grund in der zu hohen Temperatur, bei welcher Richardson getrocknet hat. Ph. hat dieses auch durch einen besondern Versuch bewiesen. Denn 70,25 Grm. $\dot{Pb}\ddot{C}+\dot{Pb}\dot{H}$, zehn Stunden lang bei 205° C. (400° F.) erhitzt, hätten 1,62 Grm. Wasser und 1,65 Grm. Kohlensäure verloren, also alles Wasser und 1/4 der Kohlensäure, so dass das rückständige Salz aus $\dot{Pb}\ddot{C}+\dot{Pb}$ bestand. Indessen muss hierbei bemerkt werden, dass in Bezug auf den Gehalt an Bleioxyd auch Richardson's Analysen zum Theil mit denen des Verf. übereinstimmen und es scheint nur die Abweichung darin zu liegen, dass sämmtlicher Verlust als Kohlensäure angegeben ist.

XLI.

Ueber eine Verbindung von Schwefel, Nickel und Wismuth.

Von

G. Werther.

Vor einiger Zeit erhielt ich von Herrn Prof. G. Rose eine Druse durch einander gewachsener Krystalle, die sich zufällig beim Reinigen von käuflichem Wismuth gebildet hatten. Das Reinigen war vom Herrn Hofapotheker Wittstock nach Vorschrift der preussischen Pharmokopöe (VI. Ausg.) vorgenommen, indem 8 Th. Wismuth mit 1 Th. trocknem und gereinigten kohlensauren Natron und 1/8 Th. Schwefel zusammengeschmolzen wurden. Als man dieses so gereinigte Wismuth auf die bekannte Weise zum Krystallisiren bringen wollte, fanden sich beim Ausgiessen des noch flüssigen Metalls an den Wänden des Tiegels die oben erwähnten Krystalle in grosser Menge vor. Ihre Form konnte Herr Prof. Rose wegen der unvollkommenen Ausbildung nicht ermitteln. Sie hatten einen starken metallischen Glanz, dem des Wismuths ähnlich, aber weniger röthlich. Ihr spec. Gew. war = 9,15 bei + 17,5° C. in Pulverform bestimmt. Sie sind zerreiblich und spröde, jedoch nicht in dem Grade wie Wismuth. Vor dem Löthrohr auf Kohle schmelzen sie in der

reducirenden Flamme erst bei bedeutend höherer Temperatur als Wismuth zu einer weissen Kugel, aus welcher sich Wismuth verflüchtigt; in der oxydirenden Flamme bildet sich der bekannte gelbe Beschlag um die Probe und wenn alles Wismuth verflüchtigt ist, bleibt eine unschmelzbare, schwärzlich-graue Masse übrig, die sich in Phosphorsalz mit der schmutzig grünen Farbe des Nickeloxyduls vollkommen löst. In einer offenen Glasröhre erhitzt, entweicht schweflige Säure, aber erst bei der Temperatur, wo Glas weich wird und hierbei schmelzen sie noch nicht. In Salpetersäure lösen sie sich leicht auf unter Abscheidung von Schwefel.

Die quantitative Analyse auf nassem Wege ergab Wismuth, Nickel und Schwefel ohne Spuren von Kobalt, Zinn, Antimon, Arsenik, Eisen oder Zink.

Die quantitative Analyse lieferte folgendes Resultat:

I. 1,215 Grm. gaben 1,186 Wismuthoxyd und 0,157 Grm. Nickeloxydul.

II. 2,06 Grm. gaben 0,05 Grm. Schwefel, 0,338 Grm. schwefelsaure Baryterde, 0,268 Grm. Nickeloxydul und 1,99 Grm. Wismuthoxyd.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Nach dem Atomverhältniss berechnet	
Wismuth	87,74	86,80	12	87,67
Nickel	10,12	10,23	5	10,13
Schwefel	—	2,28	2	2,20

Die einfachste Formel würde demnach sein entweder: $2NiS + 3NiBi_2$, oder: $NiS_2 + 4NiBi_2$. Weniger empfehlenswerth scheint $2BiS + 5NiBi$, denn in Verbindung mit andern electropositiven Metallen ist Wismuth doch dem Arsenik und Antimon analog, und zufolge vieler Versuche, die ich früher mit der Verbindung BiS angestellt habe, ist letztere nicht geneigt, mit andern Schwefelverbindungen weder als Sulphobasis noch als Sulphosäure Verbindungen einzugehen; sie wird also auch wahrscheinlich nicht mit den, den Sulphosäuren analogen Arsenik-, Antimon- oder Wismuth-Verbindungen Salze bilden.

XLII.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffes.

Von

Heintz.

(Ber. d. Berl. Acad. Decbr. 185.)

Herr Heintz theilte der Academie eine neue Methode mit, den Stickstoff in organischen Substanzen seinem Volumen nach zu bestimmen, welche genauere Resultate gestattet, als alle früher beschriebenen. Sie schliesst sich einerseits an die von Dumas angegebene, so wie andererseits an die von Marchand und Delbrück (Journ. f. prakt. Chem. 41. S. 174) an.

Im Wesentlichen besteht sie in Folgendem. Die Substanz wird durch Kupferoxyd verbrannt, nachdem das Verbrennungsrohr durch Füllung mit Wasserstoffgas und nachherige Absorption desselben durch Erhitzen des nicht mit der Substanz gemischten Theils des Kupferoxyds luftleer gemacht worden ist. Durch metallisches Kupfer wird die Bildung von Stickstoffoxyd verhindert.

Da die Verbrennung namentlich thierischer, stickstoffhaltiger Substanzen oft höchst unvollkommen durch Kupferoxyd allein geschieht, und dadurch auch ein Theil des Stickstoffs der Beobachtung entgehen kann, so ist in dem Rohre zwischen dem in der ausgezogenen Spitze desselben befindlichen zweifach kohlensauren Natron und dem Kupferoxyd eine Schicht chlorsauren Kali's angebracht, dessen Sauerstoff nicht ganz, aber beinahe hinreicht, um die zur Verbrennung angewendete Menge der organischen Substanz in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff zu verwandeln. Diese Menge lässt sich leicht annähernd berechnen, wenn man den Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt derselben vorher bestimmt hat.

Nach Vollendung der Verbrennung entwickelt man allmählich allen Sauerstoff aus dem chlorsauren Kali, und bewirkt seine vollständige Absorption durch das metallische Kupfer durch anfänglich sehr allmähliche Entwickelung von Kohlensäure aus dem zweifach kohlensauren Natron, wodurch man es allmählich in die Region des glühenden Kupfers treibt. Endlich durch schnel-

leres Erhitzen dieses Salzes sucht man den Stickstoff in die dazu bestimmte graduirte Glocke zu treiben, die zum Theil mit Kalihydratlösung, zum Theil mit Quecksilber gefüllt ist.

Das Wesentlichste aber der neuen Methode liegt darin, dass eine Correction für den Fehler angegeben wird, der daraus erwächst, dass weder vor der Verbrennung die Luft, noch nach derselben der Stickstoff vollkommen aus dem Verbrennungsrohr ausgetrieben werden kann. Nachdem nämlich Wasserstoff durch den Apparat geleitet und die Spitze des Verbrennungsrohres da, wo sich das zweifach kohlensaure Natron befindet, abgeschmelzt worden ist, erhitzt man das Kupferoxyd. Es bildet sich Wasser, und das Sperrquecksilber steigt in dem Gasentwicklungsrohr in die Höhe. Es könnte aber, selbst wenn die Luft ganz entfernt worden wäre, nicht bis zur Höhe des Barometerstandes steigen, weil sich Wasser in dem Rohre befindet. Um dies zu entfernen, ist in dem Ende des Verbrennungsrohres, welches dem Gasentwickelungsrohre zunächst liegt, eine Schicht geschmolzenen kaustischen Kali's von mindestens vier Zoll Länge angebracht. Das Wasser, so wie die beim Abschmelzen der Spitze etwa aus dem zweifach kohlensauren Natron entwickelte geringe Menge Kohlensäure, werden davon vollkommen absorbirt, und der Stand des Quecksilbers giebt mit Hülfe des Barometerstandes den Druck an, unter welchem die in dem Rohre noch befindlichen Gase stehen. Man erlangt es leicht, dass die Höhe desselben nicht um einen Viertel-Zoll geringer ist, als der Barometerstand. Bei der Verbrennung wird die Kohlensäure und das Wasser, jene jedoch nur anfänglich, vollständig von dem kaustischen Kali absorbirt, weil es sich allmählich mit einer Schicht von kohlensaurem Kali bedeckt.

Nach vollendeter Verbrennung kann man daher leicht durch die aus dem doppelt kohlensauren Natron entwickelte Kohlensäure den Stickstoff austreiben. Ist diese Austreibung geschehen, so absorbirt das kaustische Kali zwar langsam, aber doch vollständig, die ganze Menge der in dem Rohre befindlichen Kohlensäure und des Wassers. Wenn man nun den Stand des Quecksilbers im Gasleitungsrohre vor der Verbrennung durch zwei kleine Messingklemmen bezeichnet hatte, von denen die eine mit einer Stahlspitze versehen ist, die genau die Oberfläche des Quecksilbers in der Wanne berührt, die andere aber den oberen

Stand des Quecksilbers im Gasleitungsrohre markirt, so ist es leicht, die Differenz der Quecksilberstände vor und nach der Verbrennung zu messen. Durch die Formel

$$x = \frac{a}{760}(b - B - [q - Q]),$$

worin x die Differenz der vor und nach der Verbrennung im Apparate zurückgebliebenen Stickstoffmenge bei 760 Millimeter Druck, B und h die Barometerstände vor und nach der Verbrennung, Q und q die Höhen der Quecksilbersäulen im Gasleitungsrohr vor und nach derselben, endlich a das Volumen Gas bedeutet, welches in das gefüllte Verbrennungsrohr hineingeht, lässt sich dann eben jenes x, welches zu dem direct gemessenen Stickstoffvolumen hinzugezählt oder davon abgezogen werden muss, je nachdem es positiven oder negativen Werth hat, leicht berechnen, wenn man den Werth von a kennt.

Herr Heintz schlägt vor, diesen Werth auf folgende Weise zu bestimmen. Man wägt das Verbrennungsrohr, bevor es gefüllt ist, wägt die Menge des es ganz füllenden Quecksilbers, und bestimmt endlich das Gewicht des Verbrennungsrohrs nachdem es seine zur Verbrennung nöthige Füllung erhalten hat. Durch Division mit 13,6, dem specifischen Gewicht des Quecksilbers, in das Gewicht dieses Metalls erhält man das Volumen des leeren Rohrs in Kubikcentimetern und durch Division mit dem specifischen Gewichte des Kupferoxyds 6,4, das Herr Heintz anfangs als das mittlere specifische Gewicht der Füllung des Rohrs betrachtete, in das Gewicht derselben, das Volumen der Füllung in Kubikcentimetern. Durch die Differenz jener beiden Volume findet man das Gasvolumen, welches noch in dem gefüllten Rohre Platz findet. Jene Zahl (6,4) für das specifische Gewicht der Füllung ist jedoch nicht richtig. Nach einer etwas annähernderen Bestimmung fand es Herr Heintz bei einem Versuche etwa gleich 5, und man thut deshalb besser, diese Zahl als jene anzuwenden. Die Unterschiede, welche die erwähnte Correction zeigen würde, wenn man diese oder jene Zahl zum Grunde legt, sind jedoch bei gut geleiteten Versuchen von so geringem Einfluss auf die Endresultate derselben, dass sie nicht einmal auf die zweite Decimalstelle des Procentgehalts an Stickstoff Einfluss haben würden.

Die Versuche, welche Herr Heintz zur Prüfung dieser

Methode angestellt hat, beweisen durch ihr Resultat die Güte derselben. Er fand anstatt 33,33 Procent Stickstoff, welche die Rechnung erfordert, 33,40, 33,36 und 33,38 Procent Stickstoff in der Harnsäure, und statt 7,82 Procent 8,01 und 7,76 Procent Stickstoff in der Hippursäure.

XLIII.

Ueber die Reagentien für Salpetersäure, salpetrige Säure und Jodverbindungen.

Von

David Price.

(*Quarterly Journ. of the Chem. Societ. Vol. IV, 2. No. XIV, p.* 151—156.)

Der Verf. hat die Schärfe der bekannten Reagentien für Salpetersäure und salpetrige Säure untersucht und bei dieser Gelegenheit gefunden, dass sowohl die käufliche Schwefelsäure, als auch mehre Arten von Pottasche salpetrige Säure enthalten. Es ist bekannt, dass Eisenvitriol die Anwesenheit der Salpetersäure erst bei Erwärmen der Flüssigkeit anzeigt, sei dieses durch den Zusatz der concentrirten Schwefelsäure, oder durch Anwendung einer künstlichen Wärmequelle bewirkt; es ist also nur die frei werdende salpetrige Säure, welche die braune Färbung hervorbringt. Salpetrige Säure, zugleich mit ein wenig Schwefelsäure zu einer Eisenvitriollösung zugesetzt, bringt sogleich eine grüne Färbung hervor, wenn die Flüssigkeit nur $^{1}/_{8000}$ $\dddot{N}$ enthält, merkliche Schattirungen von Grün, wenn $^{1}/_{500000}$, und eine schwache Färbung, wenn $^{1}/_{1000000}$ $\dddot{N}$ anwesend ist. Eben so wirkt auch nicht die Salpetersäure, sondern die $\dddot{N}$ auf die Indigolösung, und zwar können vermittelst dieser noch 1, 2 und 3 Milliontel $\dddot{N}$ entdeckt werden. Am schärfsten ist aber die Probe mit Jodkalium. Wenn man ein Gemisch aus ein Paar Tropfen verdünnter Jodkaliumlösung (frei von jodsaurem Salz) und verdünnter Salzsäure von 1,006 spec. Gew. mit etwas Stärkekleiser vermischt und hierzu eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung eines salpetrigsauren Salzes setzt, so entsteht bei Anwe-

dünnheit von $^1/_{1000000}$ N sofort eine violette Färbung, bei $^1/_{1500000}$ in wenigen Secunden, bei $^1/_{2000000}$ in zwei bis drei Minuten, bei $^1/_{4000000}$ in zwölf, bei $^1/_{5000000}$ in ungefähr fünfzehn Minuten. Der Verf. hat sich überzeugt, dass keine der reinen Säuren, zu der kleisterhaltigen Jodkaliumlösung gesetzt, die Färbung veranlasst. Als Probe für Jodverbindungen wurde eine Auflösung von salpetrigsaurem Kali angewendet, welches zu der mit Stärkekleister und Salzsäure versetzten zu untersuchenden Flüssigkeit hinzugefügt wurde. Eine Unze braunen Leberthrans, verseift, und dann verkohlt zeigte in dem wässrigen Auszug der eingeäscherten Masse sogleich die Anwesenheit des Jods. In der Mutterlauge von einigen Pfunden Seewasser war kaum eine Spur Jod zu entdecken. Auf dem Querschnitt des Stengels von *Fucus lamin. digit.* erkennt man die Anwesenheit des Jods sogleich an der tief dunkelblauen Färbung, wenn man die beim Trocknen des Stengels an der Luft auskrystallisirten Salze mit der Probelösung behandelt. Mehrere Seepflanzen bringen aber im frischen Zustande untersucht, eine orange Färbung hervor, indem Brom frei wird.

XLIV.

Ueber ein Chlorobromid von Silber aus Chili.

Von

Ph. Yorke.

(*Quartaly Journ. of the Chem. Society. Vol. IV, 2. No. XIV, p.* 149.)

Der Vice-Admiral G. Seymour hatte ein rothes, ocheriges, hier und da quarzhaltiges Gestein aus Chile mitgebracht, welches theils bekleidet, theils durchsetzt war mit Adern einer wachsähnlichen spaltbaren Substanz. Diese, von Ocher gesäubert, war aussen fast schwarz, innen grünlich gelb, durchscheinend und krystallinisch. Die Adern wechselten in der Dicke von $^1/_4$ Zoll bis zu mikroskopischer Feinheit. In der ochrigen Sub-

Substanz fanden sich gelegentlich sehr kleine kubische Krystalle zerstreut und die Ueberkleidung enthielt Eindrücke, welche die complicirten Combinationen des Würfels verriethen. Das spec. Gew. des spaltbaren Theils wurde zu 5,53 gefunden.

Bei der Analyse, welche durch Schmelzen der Substanz mit kohlensaurem Kali und Natron bewerkstelligt wurde, erhielt man einen Silberregulus im Betrag von 66,92 p. C. Die gelösten Salze der Alkalien enthielten Chlor und Brom. Die quantitative Bestimmung des Chlors und Broms geschah auf die bekannte Weise durch Austreiben des Broms vermittelst Chlor und Ermittelung des Gewichtsverlustes. Als Resultat ergab sich die procentige Zusammensetzung zu

Chlorsilber	53,2
Bromsilber	46,8.

Diess entspricht sehr nahe der Formel $3 AgCl + 2 AgBr$, welche in 100 Th.:

Chlorsilber	53,7
Bromsilber	46,3

verlangt. Ein ähnliches Mineral, ebenfalls in Chili vorkommend, hat Domeyko analysirt*).

XLV.

Ueber ein Zinnobererz aus Neu-Almaden in Californien.

Von

A. Bealey.

(*Quarterly Journ. of the Chem. Soc. IV, 2. No. XIV, p. 180.*)

Dieser Zinnober findet sich in Nestern in einer gelblichen Erde. Sein Fundort ist den Eingebornen seit undenklichen Zeiten bekannt als die Grube der rothen Erde, mit welcher sie ihre Körper bemalten. In einem Umkreise von wenigen Meilen hat sich noch an 15 oder 20 andern Orten Zinnober ge-

*) *Ann. des Mines* (4) *VI*, 153.

finden. So schrieb 1848 Lyman. Neuerlich hat Forbes, weitere Nachrichten und eine Probe des Erzes mitgetheilt. Darnach liegt Neu-Almaden nicht weit von St. Francisco an der Küste, gehört einer Gesellschaft englischer und fremder Kaufleute und ist an eine ähnliche Gesellschaft verpachtet. Die Ader des Erzes ist sehr mächtig, geht zu Tage aus und wird so abgebaut. Man gewinnt das Metall entweder aus eisernen Cylinderretorten oder aus Ziegelöfen und verdichtet es in Wasser; die Ausbeute ist 30—45 p. C.; im November 1850 betrug sie 127500 Pfd.

Das übersandte Erz hat eine hellrothe, fast purpurähnliche Farbe, lässt sich leicht zertrümmern und zerreiben, enthält jedoch einige sehr harte krystallinische Parthien, anscheinend kalkige und kieselige Stoffe, welche dasselbe unregelmässig durchsetzen. Das spec. Gew. ist = 4,410.

Beim Behandeln mit Salpetersalzsäure blieb ein unlöslicher Rückstand von Kieselsäure mit Spuren von Kalk und Kali, die Lösung enthielt Schwefel, Eisen, Thonerde, Kalk, Magnesia und eine Spur Nickel.

Das Quecksilber wurde als Schwefelquecksilber und als Metall bestimmt, indem das Erz mit Kalk der Destillation unterworfen wurde. Die Resultate der quantitativen Analyse sind gleichzeitig mit denen einiger anderen Quecksilbererze in einer Tabelle zusammengestellt.

Das Zinnobererz aus Almaden in Spanien ist weniger glänzend und härter, und hat gepulvert nicht die schöne Vermillonfarbe, wie das californische. Sein spec. Gew. ist = 3,622.

Das Zinnobererz von Moschellandsberg ist dunkel rothbraun, krystallinisch, sehr hart und schwer zu pulvern. Spec. Gew. = 4,735. Es enthält ausser Quecksilber und Schwefel Eisen, Thonerde und Kieselsäure.

Das Zinnobererz von Wolfstein ist grau, erdig mit fahlen Flecken durchsetzt, sehr hart und giebt ein bräunliches Pulver.

Zusammensetzung verschiedener Zinnobererze.

	Californisches.				Almaden, Spanien.			Moschellandsberg.			Wolf-stein.
	1.	2.	3.	Mittel.	1.	2.	Mittel.	1.	2.	Mittel.	
Quecksilber	69,36	70,13	70,23	69,90	37,84	37,75	37,79	66,60	67,13	66,86	18,00
Schwefel	11,38	11,26	—	11,29	16,22	—	16,22	11,01	—	11,43	
Eisen	1,23	—	—	1,23	10,36	—	10,36	Unlösl. Rückst.		17,09	73,31
Kalk	1,40	—	—	1,40	Kieselsäure u. Thonerde		35,12				
Thonerde	0,61	—	—	0,61							
Magnesia	0,49	—	—	0,49							
Kieselsäure	14,30	14,52	—	14,41							

XLVI.
Käsestoff im Blut.

Von
Dr. **Jac. Moleschott,**
Privatdocenten der Physiologie an der Universität zu Heidelberg.

(Vom Verf. mitgetheilt.)

Vor mehreren Jahren hat L. Gmelin die Behauptung, dass Käsestoff im Blut vorhanden sei, auf das Verhalten des Blutserums zur Essigsäure gegründet.

Seit jener Zeit sind die Eigenschaften der eiweissartigen Körper so vielfach neu geprüft worden, dass die Einwirkung der Essigsäure auf den betreffenden Körper nicht mehr als entscheidendes Merkmal für die Uebereinstimmung mit dem eiweissartigen Stoff der Milch betrachtet werden kann.

Um so auffallender ist es, dass gerade in der allerneuesten Zeit die Essigsäure wieder als Beweismittel gebraucht wurde, um die Anwesenheit des Käsestoffs im Blut zu vertheidigen.

So haben Natalis Guillot und Félix Leblanc im October vorigen Jahrs berichtet, dass sie das Blutserum zweier stillender Ammen durch Siedhitze zur Gerinnung gebracht und in dem Filtrat einen reichlichen Käsestoff-Niederschlag gefunden hätten, als sie dasselbe mit wenigen Tropfen Essigsäure kochten. Freilich fügen die genannten Forscher hinzu: *nous avons réconnis dans la dissolution tous les caractères de la caséine,* jedoch ohne diese Merkmale irgend näher anzugeben*). Auf diese Weise glauben Guillot und Leblanc den Käsestoff nachgewiesen zu haben im Blut von Ochsen, Ziegen, Schafen, Hunden, Schweinen, so wie im Blut des Fötus von Schafen und Kühen. Sie vermissten den genannten Niederschlag beim Eber, fanden ihn nur in kleiner Menge bei einer nicht trächtigen Sau, ganz besonders reichlich aber im Blut des menschlichen Weibes kurz vor der Niederkunft und während des Stillens**). Ja Stas giebt an, dass der flüssige Theil des Placen-

---

*) Natalis Guillot und Félix Leblanc in der *Gazette des hopitaux*, *Jeudi* 17. *Octobre* 1850.

**) *Comptes Rendus*, *XXXI*, p. 585. Dies. Journ. LI, 395.

tablutes beinahe ganz aus Käsestoff bestehe; *ce sang est peu albumineux et peu fibrineux* *).

Gleichfalls im vorigen Jahre hat Panum, ein dänischer Arzt, sich nach eigenen Untersuchungen für berechtigt gehalten, den Käsestoff den regelmässigen Bestandtheilen des Bluts beizuzählen. Panum verdünnte das Blutserum mit etwa 10 Th. Wasser und sättigte darauf die Flüssigkeit behutsam mit sehr verdünnter Essigsäure. Dann entstand eine Trübung, bisweilen schon beim blossen Zusatz des Wassers, immer aber wenn auch die Essigsäure hinzugefügt war. Ein kleiner Ueberschuss der Essigsäure löste jedoch die Fällung wieder auf.

Der Niederschlag, der in einigen Fällen schon durch die Verdünnung mit reinem Wasser entsteht, wird nach Panum durch freien Käsestoff bedingt, d. h. durch Käsestoff, der, ohne an ein Alkali gebunden zu sein, blos durch die Blutsalze in Lösung erhalten wurde. Essigsäure dagegen schlage das Natron-Caseinat nieder, indem der Käsestoff, wie Scheerer zuerst nachwies, gefällt werde, wenn man ihn aus seiner Verbindung mit einem Alkali ausscheidet. Vom Käsestoff aber sei es bekannt, dass er durch einen Ueberschuss der Essigsäure gelöst werde **).

Alle diese Angaben besitzen jedoch nicht die allermindeste Beweiskraft. Das Natron-Albuminat wird ebenso wie das Natroncaseinat durch vorsichtige Sättigung mit Essigsäure gefällt, durch einen Ueberschuss der Essigsäure gelöst. Und es gibt uns gar kein Mittel der Unterscheidung an die Hand, wenn Panum behauptet, dass das aus dem Natron-Albuminat ausgeschiedene Eiweiss in einem Ueberschuss der Essigsäure schwerer gelöst wird, als der Käsestoff ***). Das Eiweiss kann ferner durch die Blutsalze eben so gut in Lösung erhalten werden, wie der Käsestoff. Also kann auch die zur Erzeugung des Niederschlags oft nöthige Verdünnung keine Beweiskraft besitzen.

Irre ich nicht, so haben wir es vorzugsweise den sorgfältigen Bemühungen Lehmann's zu verdanken, dass die Unter-

---

*) [illegible]as in den *Comptes Rendus*, XXXI, p. 630.

**) [illegible]anum in dem Archiv von Virchow und Reinhardt, Bd. III, [illegible]5 und besonders S. 260, 261.

***) Panum a. a. O. S. 260.

scheidung der eiweissartigen Körper einen wesentlichen Fortschritt gemacht hat. Wenigstens hat Lehmann gründlicher als irgend ein anderer Schriftsteller die Quellen des möglichen Irrthums aufgedeckt.

Lehmann macht ausdrücklich darauf aufmerksam, dass eine Lösung von Natron-Albuminat ganz eben so wie eine Flüssigkeit, die Käsestoff enthält, beim Abdampfen eine Haut bilde. Lehmann hat ferner namentlich hervorgehoben, dass das Natron-Albuminat durch blosse Siedhitze nicht aus seinen Lösungen entfernt wird, dass also Blutserum, aus welchem das durch Siedhitze gerinnbare Eiweiss abgeschieden wurde, bei der nachherigen Sättigung durch Essigsäure einen Niederschlag von Eiweiss geben muss *). Ist die Menge des Eiweisses in letzterem Falle klein im Verhältniss zu den vorhandenen Salzen, dann können diese jenes in Lösung erhalten. „Wird eine so „neutralisirte Eiweisslösung stark mit Wasser verdünnt (etwa „mit der 20fachen Menge), so trübt sich die Flüssigkeit und „ein grosser Theil des Albumins schlägt sich aus der Lösung „salzarm und alkalifrei nieder **).“

Kurz, weder Guillot und Leblanc, noch Stas, noch Panum haben einen irgend haltbaren Grund für die Gegenwart von Käsestoff im Blut beigebracht, ob sie gleich von richtigen Beobachtungen ausgingen. Ich selbst habe mich in meiner Diätetik bei der Angabe, dass Käsestoff im Blut enthalten sei, an Gmelin's Prüfung durch Essigsäure gehalten, die ich häufig, ja regelmässig mit gleichem Erfolg in meinen Vorlesungen wiederholt hatte ***). Soweit diese Angabe auf jenen Grund sich stützte, nehme ich dieselbe hiermit zurück.

Zu einer erneuten Prüfung des fraglichen Gegenstandes musste ich mich um so dringender aufgefordert fühlen, da Lehmann in seinem schätzbaren Handbuch die Anwesenheit des Käsestoffs im Blut bezweifelt ****), ja später sogar bestimmt läugnet †).

---

*) Lehmann Lehrbuch der physiologischen Chemie, zweite Auflage, Bd. I, S. 390.

**) Lehmann a. a. O. Bd. I, S. 349.

***) Jac. Moleschott, die Physiologie der Nahrungsmittel, ein Handbuch der Diätetik, Darmstadt 1850, S. 7.

****) Lehmann a. a. O. Bd. I, S. 395.

†) Lehmann a. a. O. Bd. II, S. 307.

Dieselben Ergebnisse erhielt ich, wenn ich gerührtes Blut zur Bereitung von Hämatin mit Glaubersalz vermischte, die durchs Filter gehende rothe Flüssigkeit kochte, das sich ausscheidende braunrothe Gerinnsel von Natron-Albuminat und Hämato-Globulin entfernte und nun die Flüssigkeit den oben genannten Prüfungsmitteln unterwarf.

Es steht also fest, dass Käsestoff zu den regelmässigen Bestandtheilen des Bluts gehört. Ich fand jedoch immer die Menge desselben sehr gering. Ob sie in dem Blute stillender Frauen oder kurz vor der Niederkunft vermehrt ist, konnte ich bisher nicht untersuchen, da in der hiesigen Gebäranstalt Aderlässe sehr selten sind. Wahrscheinlich ist eine solche Vermehrung jedenfalls. Ich wiederhole es aber: Guillot und Leblanc haben sie nicht bewiesen.

Wichtig ist die Gegenwart des Käsestoffs im Blut nicht bloss aus einem topographischen Gesichtspunkt. Sie erklärt vielmehr, wie es möglich ist, dass auch bei Männern der Käsestoff als Gewebebildner auftritt. Wir verdanken einer Untersuchung Schultze's die sehr willkommene Thatsache, dass der Käsestoff einen wesentlichen Bestandtheil der sogenannten mittleren Schlagaderhaut ausmacht. Ich schliesse diess nicht aus dem Verhalten des wasserhellen Auszugs der mittleren Haut zur Essigsäure, welches ebenso gut auf Natron-Albuminat sich beziehen könnte, sondern daraus, dass die Lösung durch Kälberlab gerann und andererseits Milchzucker in Gährung versetzte. Schultze fand den Käsestoff beim Menschen und bei Ochsen in der mittleren Haut verschiedener Schlagadern. Die mittlere Haut der Aorta enthielt viel weniger Käsestoff, als die Schenkelschlagader und die Kopfschlagader. Auch in den Wandungen der Adern hat Schultze eine reichliche Menge Käsestoff beobachtet, und zwar beim Menschen, beim Schafe und beim Kalbe. Ausserdem ist der Käsestoff in dem Zellgewebe und dem Nackenbande vertreten, jedoch in viel geringerer Menge, als in den Gefässwandungen*).

*) Vergl. Max. Sigm. Schultze in den Annalen von Liebig und Wöhler Bd. LXXI, S. 277 u. folg., und Jac. Moleschott, die Physiologie des Stoffwechsels, Erlangen 1851. S. 366, 367.

Dieser Käsestoff der Gewebe ist in dem Blute fertig gebildet. Er braucht also durch die Wand der Haargefässe nur unverändert hindurch zu schwitzen, um in der mittleren Schlagaderwand, in dem Zellgewebe und im Nackenbande die Rolle eines Gewebebildners zu übernehmen.

XLVII.

Ueber Pseudo-Stearoptene, welche auf der Aussenseite der Pflanzen vorkommen.

Von

Klotzsch.

(Ber. d. Berl. Akad. Decbr. 1851.)

Pseudo-Stearoptene sind die durch Wärmeentziehung verdichteten Theile flüchtiger Oele und Harze, die in vierseitigen Prismen und Nadeln krystallisirbar, ziemlich hart, schwerer als Wasser, bei 50° schmelzbar, bei abgehaltener Luft unverändert sublimirbar, schwach gewürzhaft-riechend und schmeckend, in warmem Wasser, Alkohol, Aether, Oelen, Essigsäure und Alkalien löslich sind. Sie stehen zwischen den flüchtigen Oelen und Harzen in der Mitte und unterscheiden sich von den flüchtigen Oelen mit einem einfachen Kohlenwasserstoffradicale durch ihren Sauerstoffgehalt und von den wahren Stearoptenen durch ihre Löslichkeit in einer verhältnissmässig geringen Menge heissen Wassers.

Es gehören hierher: der Alyxia-Kampher aus *Alyxia aromatica* (Reinw.) der Geranium-Kampher aus *Pelargonium odoratissimum* (Aiton), das Coumarin (Tonka-Kampher) aus *Melilotus officinalis* (L.), der Ruchgras-Kampher aus *Anthoxanthum odoratum* (L.) und der Aurikel- oder Primel-Kampher aus *Primula Auricula* (L.) und mehreren anderen Arten dieser Gattung.

Bisher war die Anwesenheit der eben namhaft gemachten Pseudo-Stearoptene nur innerhalb der betreffenden Pflanzen nachgewiesen, dass sie auch auf der Aussenfläche der Pflanzen angetroffen werden, war unbekannt.

Die Secretionen einer anscheinend mehlartigen, trocknen Substanz von weisser oder gelber Farbe, wie sie auf der Aussen

[illegible] der Aurikel und diesen verwandte Arten der Gattung *Pri-[illegible]* und auf der unteren Fläche der Wedel von *Ceropteris* [illegible]), die von mir aber nur zur Bezeichnung einer Unter-[illegible] von Gymnogramme (Desvx.) benutzt worden ist, so wie [illegible] übrigen Farren, die einen ähnlichen, mehlartigen Ueberzug [a]uf der Rückseite der Wedel zeigen, vorkommen, hielt man all-gemein für wachsartig.

Der Zufall belehrte mich, dass die hier vorkommende Se-[cre]tion kein Wachs, wie es bei *Stillingia sebifera* (Mart.), *Rhus [su]ccedanea* (L.), den Myrica-Arten und bei *Ceroxylon Andicola* [Hu]mb.) und *C. Klopstockia* (Mart.) bestimmt nachgewiesen ist, [so]ndern ein Pseudo-Stearopten sei.

Vor bereits 4 Jahren, als ich eben mit einer Revision der [Ga]ttung Gymnogramme beschäftigt war, wollte mir es nicht [gl]ücken, von den zu der Untergattung *Ceropteris* gehörenden [Ar]ten, wegen des den *Sporangien*, die äusserst zierlich und [für] die Artenbestimmungen charakteristisch sind, anhangenden, [pul]verigen Ueberzugs ein reines und klares Bild zu erhalten. [Es] kam mir jetzt darauf an, diesen pulverigen Ueberzug durch [ein] Lösungsmittel zu beseitigen, was durch einen Zusatz von [Al]kohol geschah.

Während dem Verdampfen des Alkohols bemerkte ich ein [An]schiessen von Nadelkrystallen, die kürzer oder länger, einzeln [od]er von irgend einem Punkte ausgehend, einen Bündel bildeten, [de]r sich strahlenförmig ausbreitete. Die Krystalle selbst waren [oh]ne jede Färbung und bildeten vierseitige Prismen mit schrä-[ge]n Spitzen.

Eine grössere Menge, die ich mir von dieser Substanz ver-schaffte, verhielt sich wie die oben angeführten Kampherarten [de]r Pseudo-Stearoptene. Die gewonnenen Krystalle hatten [ein]en eigenthümlichen, gewürzhaften Geruch und Geschmack. [Di]e aus dem mehlartigen Ueberzuge der Aurikeln erhaltenen [Kr]ystalle zeigten einen schnittlauch-fenchelartigen Geruch und [Ge]schmack.

Die Ausscheidung dieser trocknen, mehlartigen Masse auf [de]r Epidermis der Aurikeln, wie auf den Wedeln der Farren [ge]schieht ohne Drüsen.

XLVIII.
Vorkommen des Propylamin in Chenopodium Vulvaria.

Von

Dessaignes.

(*Compt. rend. XXXIII*, 358.)

Lasssaigne und Chevallier führen in einer schon alten Arbeit an, dass in Chenopodium Vulvaria kohlensaures Ammoniak enthalten sei. Die Aehnlichkeit des Geruches dieser Pflanze mit dem des Propylamins brachte mich auf die Vermuthung, dass dieses Alkali in jener Pflanze enthalten sein könnte.

Ich destillirte daher, um meine Vermuthung zu bestätigen, ohngefähr 40 Kilogrammen der Vulvaria, das einemal mit einer schwachen Aetzkaliauflösung, das andremal mit einer Lösung von kohlensaurem Natron. Das Destillat wurde mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, zur Trockne verdampft und mit concentrirtem Alkohol behandelt, welcher eine grosse Menge Salmiak ungelöst zurückliess. Die alkoholische Auflösung wurde mit Platinchlorid gefällt. Der mit Alkohol gewaschene und in einer kleinen Menge warmen Wassers gelöste Niederschlag bildete nach dem Erkalten grosse orangerothe Krystalle eines Doppelsalzes aus Platin und einer organischen Base, die durch Umkrystallisiren von einer kleinen Menge vorhandenen Platinsalmiaks getrennt wurde.

Eine andere Methode kann angewandt werden, um ein Salz dieser Base frei von Ammoniak zu erhalten; sie besteht darin, dass noch unreine Chlorhydrat durch Goldchlorür zu fällen und den Niederschlag in heissem Wasser zu lösen, welches nach dem Erkalten ein schönes orangegelbes Doppelsalz hinterlässt, das in kaltem Wasser wenig löslich ist und in Salmiak ähnlichen, federartigen Krystallen erscheint.

Das Chlorhydrat dieses Alkali ist zerfliesslich; nichtsdestoweniger krystallisirt es, bei starker Concentration in länglichen Prismen; es krystallisirt auch durch Sublimation. Seine wässrige mit Kali vermischte Lösung entwickelt einen ammoniakalischen Geruch, mit einem Geruch nach Stockfisch und gekochten Krebsen.

Ich unterwarf das sehr reine Platindoppelsalz folgenden nalysen:

I. 0,451 Grm. geglüht gab 0,167 Grm. Platin.

II. 0,593 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gab 0,304 Grm. ohlensäure und 0,210 Wasser.

III. 0,4545 Grm. mit Natronkalk geglüht erzeugt eine lenge von Ammoniaksalz, welche 0,0235 Grm. Stickstoff enthielt.

IV. 0,395 Grm. mit Kalk geglüht gab 0,647 Grm. Chlorsilber.

Diese Zahlen stimmen gut mit der Zusammensetzung des Chlorplatin-Chlorpropylamins überein und geben in Procenten:

	Gefunden.		Berechnet.
C	13,93	C_6	13,57
H	3,91	H_{20}	3,77
N	5,10	N_2	5,28
Cl	40,50	Cl_6	40,17
Pt	37,02	Pt	37,19

Ausserdem lieferte 0,328 Grm. Golddoppelsalz 0,162 Grm. old oder 49,39 p. C.; die Berechnung verlangt 49,62.

Das Propylamin kommt demnach in einer lebenden Pflanze reits fertig gebildet gleichzeitig mit Ammoniak vor, was daraus rvorgeht, dass dieses bei der Destillation des Chenopodium lvaria mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Nan leicht entwickelt wird. Seine Gegenwart in dieser Pflanze eht im Zusammenhange mit einer grossen Menge einer durch e Hitze coagulirbaren Proteinsubstanz.

XLIX.

Dibenzoylimid, ein neues Produkt aus dem Bittermandelöl.

Von

Joshua Robson.

(*Quarterl. journ. October* 1851, 225.)

Unter den vielen Produkten, welche aus dem Bittermandelöl rgestellt worden sind, giebt es wenige, welche mehr die Auf-

merksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hatten, als das Hydrobenzamid von Laurent, besonders seitdem wir von Fownes mit der merkwürdigen Molekularveränderung bekannt gemacht worden sind, welche diese Substanz durch Kali erleidet, wodurch das neutrale Hydrobenzamid, ohne Veränderung in der Zusammensetzung, in das basische Amarin (Benzolin) umgewandelt wird.

Eine genaue Untersuchung des Amarins, einer Base von so genau bekanntem Ursprunge, versprach viel Licht in die Constitution der Basen zu bringen, welche 2 Aeq. Stickstoff, so wie *Furfurin*, *Fucusin etc.* enthalten. Mit Bezug hierauf begann ich meine Arbeit über das Bittermandelöl.

Als ich versuchte, das Hydrobenzamid zu bereiten, um daraus das Amarin darzustellen, lernte ich eine neue Reaction kennen.

Leitet man einen Strom Ammoniak durch eine weingeistige Lösung von Bittermandelöl, so wird eine reichliche Menge des Gases absorbirt. Diese Lösung scheidet nach einigen Stunden eine mehr oder weniger körnige Verbindung, mit einer harzigen Substanz aus. Die körnige Substanz ist ganz unlöslich in Alkohol, wodurch sie sich reinigen lässt. Sie besteht aus einem weissen Pulver, von dem ich glaubte, dass es einen grossen Theil Hydrobenzamid enthalte; es wurde mit einer starken Kaliauflösung mehrere Stunden gekocht, um die Substanz in Amarin zu verwandeln, wobei es eine hellrothe Farbe annahm und ganz spröde und harzig wurde. Es wurde dann mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure gekocht, um das Amarin zu lösen. Da das Salz dieser Base sehr unlöslich ist, so fand ich für nöthig, sie successiv mit verdünnter Säure zu kochen, bis Zusatz von Ammoniak zur Auflösung keinen Niederschlag mehr erzeugte. Dessen ohngeachtet war die bei meinen wiederholten Versuchen erhaltene Menge von Amarin sehr gering, und es zeigte sich deutlich, dass die aus dem Alkohol abgeschiedene Substanz eine unbedeutende Menge Hydrobenzamid enthielt. Die zurückbleibende harzige Masse wurde dann mit Alkohol behandelt, welcher eine beträchtliche Menge löste, und ein gelbliches Pulver hinterliess, das fast ganz unlöslich in Aether, löslicher aber in kochendem Holzgeist war, aus welchem es beim Erkalten in glänzenden federartigen Krystallen abgeschieden wurde.

$$\underbrace{2(C_{16}H_5NO_4)}_{\text{Isatin.}} + NH_3 = \underbrace{C_{32}H_{11}N_3O_6}_{\text{Imesatin.}} + 2HO$$

Es ist klar, dass die im Bittermandelöl vorhandene Cyanwasserstoffsäure nichts mit der Bildung dieser Verbindung zu thun hat, was dadurch noch bestätigt wurde, dass bei Anwendung eines vollkommen reinen Benzoylwasserstoffs genau dasselbe Resultat erhalten wurde.

Das Dibenzoylimid löst sich in heisser Salpetersäure, krystallisirt aber beim Erkalten wieder heraus. Wird es aber einige Stunden damit gekocht, so geschieht das letztere nicht mehr; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein glänzend gelber Niederschlag aus. Diese Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung auf, und wird beim Zusatz von Wasser wieder daraus niedergeschlagen. Eine alkoholische Lösung von Ammoniak löst es mit glänzend rother Farbe. Eine alkoholische Lösung von Kali bringt dieselbe Wirkung hervor. Sie löst sich in kochendem Alkohol und scheidet sich daraus beim Erkalten, jedoch nicht krystallinisch ab. Die Substanz hat ohne Zweifel die Elemente der Untersalpetersäure aufgenommen.

Schwefelsäure löst das Dibenzoylimid mit glänzend rother Farbe und es scheidet sich daraus beim Verdünnen mit Wasser wieder ab.

Chlorwasserstoffsäure bringt nach mehrstündigem Kochen der Substanz keine Veränderung hervor.

Eine wässrige Auflösung von Kali mit der Substanz einige Zeit gekocht, bringt keine Veränderung hervor.

Alkoholische Lösung von Kali verwandelt beim mehrtägigen Kochen die Substanz unter Ammoniakentwickelung wieder in Bittermandelöl.

Ich erwähne noch einige eigenthümliche Veränderungen des Dibenzoylimids, welche es durch den Natronkalk erleidet. Bei der Bestimmung des Stickstoffs begegnete ich einer Schwierigkeit, insofern ein Theil der Substanz aus dem angewandten Natronkalk unzersetzt zu sublimiren schien. Ich bediente mich daher bei No. IV der Dumas'schen Methode. Da aber dieses Verfahren nur wenig verschiedene Resultate lieferte, so kehrte ich wieder zur Anwendung des Natronkalks zurück. Bei allen

diesen Analysen sublimirte eine schön gelbe krystallinische Substanz an der Mündung der Verbrennungsröhre, die beim Schmelzen mit Kalium und Prüfen mit Eisensalz keinen Stickstoff erkennen liess. Diese Substanz löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit einer schönen violetten Farbe, was sogleich ihre Verschiedenheit von der ursprünglichen Verbindung darlegte. Um diese Substanz zu erzeugen, wurde ohngefähr ein Gramm Dibenzoylimid mit Natronkalk gemischt und destillirt; es wurde eine geringe Menge davon gebildet, allein gleichzeitig setzte sich an dem kälteren Theile der Röhre ein gelbes Pulver ab, welches Stickstoff enthielt. Dieses letztere wurde von concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe gelöst. Es ist ganz wahrscheinlich, dass dieses ein Gemisch des stickstofffreien Körpers mit der unzersetzten ursprünglichen Substanz ist. Alle meine Versuche, eine hinreichende Menge des stickstofffreien Körpers in vollkommen reinem Zustande darzustellen, schlugen fehl. Ich fand, dass er in Alkohol, Holzgeist oder Aether ganz unlöslich war.

Im Anfang dieser Abhandlung wurde eine körnige Substanz erwähnt, welche bei der Reinigung des rohen Products, das durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Bittermandelöl mit Weingeist erzeugt wurde, zurückblieb. Es bleibt nur noch übrig nachzuweisen, dass diese Substanz sowohl hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften als auch der Zusammensetzung mit einer Substanz identisch ist, welche bereits von Laurent und Gerhardt bei der Behandlung des Bittermandelöls mit Ammoniak erhalten wurde.

I. 0,1135 Grm. Substanz gaben
0,338 „ Kohlensäure und
0,0568 „ Wasser.
II. 0,2339 „ Substanz gab
24,00 C. C. Stickstoff bei 12° C. und 760 Millim. Bar.

Diese Zahlen führen zu folgenden Procenten, welche ich dem theoretischen Werthe der Formel $C_{30}H_{12}N_2$ gegenüberstelle.

		Berechnet.		Gefunden.
30 Aeq.	Kohlenstoff	180	81,8	81,21
12 „	Wasserstoff	12	5,4	5,55
2 „	Stickstoff	28	12,8	12,20
		220	100,0	98.96

Diese Substanz wird durch die Vereinigung von 2 Aequivalenten Bittermandelöl und einem Aequivalent Cyanammonium unter Abscheidung von 4 Aeq. Wasser gebildet:

$$2C_{14}H_6O_2 + NH_4Cy = C_{30}H_{12}N_2 + 4HO.$$

Wird dieselbe lange Zeit mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, so spaltet sie sich, in Uebereinstimmung mit ihrer Bildung, in Cyanwasserstoffsäure und Bittermandelöl, welches überdestillirt, und in Ammoniak, welches mit der Chlorwasserstoffsäure zurückbleibt. Nach Laurent und Gerhardt ist diese Substanz wahrscheinlich identisch mit dem nur unvollkommen untersuchten Benzhydramid.

L.

Notizen.

1) *Erzeugung bunter Flammen durch schiesspulverähnliche Mischungen.*

(Folgende Vorschriften fanden sich in Marchand's Nachlasse. Es ist mir aber nicht bekannt, ob sie von ihm selbst herrühren; das Manuscript war von fremder Hand. Ich habe die sämmtlichen Mischungen versucht und gefunden, dass sie eine vorzügliche Wirkung geben. Für Ungeübte ist es vielleicht nicht überflüssig, daran zu erinnern, dass das Zusammenreiben der Materialien sehr gefährliche Explosionen zur Folge haben könnte. Die Materialien sind *einzeln* fein zu reiben und bloss mit der Hand unter einander zu mengen. E.)

Roth.

61 % Chlorsaures Kali,
16 „ Schwefel,
23 „ Kohlensaurer Strontian.

Purpurroth.

61 % Chlorsaures Kali,
16 „ Schwefel,
23 „ Kreide.

Rosaroth.

61 % Chlorsaures Kali,
16 „ Schwefel,
23 „ Chlorcalcium.

Roth-Orange.

52 % Chlorsaures Kali,
14 „ Schwefel,
34 „ Kreide.

Gelb.

61 % Chlorsaures Kali,
16 „ Schwefel,
23 „ trockne Soda;

oder:

50 % Salpeter,
16 „ Schwefel,
20 „ Soda,
14 „ Schiesspulver;

oder:

61 % Salpeter,
17½ „ Schwefel,
20 „ Soda,
1½ „ Kohle.

Hellblau.

61 % Chlorsaures Kali,
16 „ Schwefel,
23 „ stark geglühter Alaun.

Dunkelblau.

60 % Chlorsaures Kali,
16 „ Schwefel,
12 „ Kohlensaures Kupferoxyd,
12 „ Alaun;

intensiver durch Zusatz von schwefels. Kali und schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak.

Dunkelviolett.

60 % Chlorsaures Kali,
16 „ Schwefel,
12 „ Kohlensaures Kali,
12 „ Alaun.

Hellviolett.

54 % Chlorsaures Kali,
14 „ Schwefel,
16 „ Kohlensaures Kali,
16 „ Alaun.

Grün.

73 % Chlorsaures Kali,
17 „ Schwefel,
10 „ Boraxsäure,

Hellgrün.

60 % Chlorsaures Kali,
16 „ Schwefel,
24 „ Kohlensaures Baryt.

Zur Theaterbeleuchtung.

Weiss.

64 % Salpeter,
21 „ Schwefel,
15 „ Schiesspulver;

oder:

76 % Salpeter,
22 „ Schwefel,
2 „ Kohle.

Roth.

56 % Salpetersaurer Strontian,
24 „ Schwefel,
20 „ Chlorsaures Kali.

Grün.

60 % Salpetersaurer Baryt,
22 „ Schwefel,
18 „ Chlorsaures Kali.

Rosa.

20 % Schwefel,
32 „ Salpeter,
27 „ Chlorsaures Kali,
20 „ Kreide,
1 „ Kohle.

Blau.

27 % Salpeter,
28 „ Chlorsaures Kali,
15 „ Schwefel,
15 „ Schwefelsaures Kali,
15 „ Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

2) *Ueber die neue Quecksilberverbindung von Sobrero und Selmi.*

(Briefliche Mittheilung von Dr. Werther.)

In Ihrem Journal Band 53, p. 382, ist eine Notiz von Sobrero und Selmi über eine sehr interessante Quecksilberverbindung. Ich habe dieselbe auch darzustellen versucht; es ist mir aber nicht gelungen, obgleich ich genau nach der Vorschrift der Autoren gehandelt habe. Ob es an der Concentration des Alkohols lag, weiss ich nicht. Doch damit Sie selbst ein Urtheil sich bilden können, will ich Ihnen angeben, wie ich es gemacht habe.

Ich nahm Alkohol von 0,805 spec. Gew., löste darin Sublimat fast zur Sättigung auf und eben so Kali in demselben Alkohol. Beide Lösungen erhitzte ich bis 50° und fällte dann die Sublimatlösung durch einen Ueberschuss der Kalilösung. Das gelbe Pulver wurde abfiltrirt, es war unlöslich (nicht löslich, wie in Ihrem Journal steht), wurde mit Wasser vollständig ausgewaschen und veränderte sich am Tageslicht nicht in der Farbe. Nach dem Trocknen erhitzte ich es in einem Reagensglase, aber es explodirte nicht, verlor kein Wasser und verhielt sich überhaupt nicht anders als Quecksilberoxyd.

Ich glaubte nun, dass Sobrero und Selmi vielleicht eine längere Zeit aufbewahrte alkoholische Kalilösung zur Fällung angewendet hätten und dass dann der später mit dem Quecksilberoxyd verbundene Körper schon in der Kalilösung sich fertig gebildet und mit dem Kali verbunden habe. Aber als ich eine schon durch mehre Tage gestandene weingelbe und später braungelbe alkoholische Kalilösung anwendete, bekam ich mit Ausnahme der Farbe, die braungelb war, kein anderes Resultat. Der Niederschlag zersetzte sich in Quecksilber und Sauerstoff ohne zu detoniren.

Ich habe nachher mit derselben Flüssigkeit unvollständige Fällungen gemacht. Und in diesem Falle erhielt ich auch nie eine explodirende Verbindung, sondern wahrscheinlich Oxychlorid, welches jedoch ein merkwürdiges Verhalten zeigte. Es löste sich nicht völlig in Salzsäure, sondern hinterliess ein weisses in Salzsäure auch in der Hitze nicht lösliches Pulver, welches sich beim trocknen Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, sofort

sublimirte. Das Sublimat wurde durch Ammonik nicht geschwärzt, war also kein Calomel, was ich vermuthete. In der Salzsäure war Quecksilberchlorid gelöst. Noch habe ich keine Zeit gehabt, dieses Verhalten näher zu untersuchen u. s. w.

Mein Assistent Herr Brückner hat gleichfalls vergeblich versucht, die neue Verbindung darzustellen. Er erhielt nach dem von den Herren Sobrero und Selmi angegebenen Verfahren nur Quecksilberoxyd. Es scheint demnach, dass die Beschreibung des angewendeten Verfahrens unvollständig ist. Dagegen gelang die Darstellung der Gerhardt'schen Verbindung (d. J. 55, 43) vollkommen. E.

---

3) *Nordamerikanische Mineralien.*

Genth theilt in dem „Nordamerikanischen Monatsbericht für Natur- und Heilkunde von Keller und Tiedemann" Juni 1851, mit, dass er bei Untersuchung des Thonschiefers von Lancaster County, welcher Eisenkies nebst Spuren von Bleiglanz und Kupferkies eingesprengt enthielt, Spuren von Platin, Gold und Silber gefunden habe. Das Mineral wurde mit reinem Bleioxyd und schwarzem Fluss geschmolzen und das Blei cupellirt, wobei von 0,0005 — 0,0014 Silber, Gold und Platin zurückblieben. Das Platin schien iridiumhaltig zu sein, da beim Auflösen des Platins in Königswasser ein schwerer metallischer Rückstand blieb. Auch in einer Ausscheidung von Titaneisen im Glimmerschiefer von Lancaster County, Pa, fanden sich Spuren von Silber und Platin.

In Nord-Carolina (Davidson-County) fand derselbe Tetradymit.

Der Magnetkies von Gap Mine in Lancaster County, Pa, enthielt nach demselben Chemiker 2,9 p. C. Nickel, ohne Kobalt. Eisenkies und Kupferkies, welche mit dem Magnetkies zugleich mit Strahlstein auf dem Gange vorkommen, enthalten kein Nickel.

Teschemacher fand, dass die grossen Kupfermassen von der Cliffmine am Lake superior bisweilen von dünnen Lagen kleiner Quarzkrystalle gemengt mit einem gelben pulverigen Mineral [illegible]ogen sind. Aus der Auflösung des letztern in Salpeter[illegible]schied er Vanadinsäure ab und hielt das gelbe Pulver, da

kein anderes Metall in Lösung war, für Vanadinsäure. Die chocoladenbraune Erde von Isle royale enthält ebenfalls beträchtliche Mengen Vanadin.

---

4) *Empfindliche Schwefelprobe.*

Dana (Chem. Gazette 1851, 459) empfiehlt die zu prüfende Substanz vor dem Löthrohre auf Kohle mit Soda in der Reductionsflamme zusammenzuschmelzen, die geschmolzene Probe mit einem Tropfen Wasser auf ein Uhrglas zu bringen und ein nadelkopfgrosses Stück Natriumnitroprussid (Nitroferrocyannatrium, s. d. J. Bd. 50, 36) zuzusetzen, worauf die schon von Playfair beobachtete Purpurfärbung eintritt. Um den Schwefel in organischen Substanzen, Horn, Haaren u. s. w. zu suchen, setzt man etwas Stärke zur Soda. Ein Stück Haar, vier Zoll lang, giebt eine unzweifelhafte Schwefelreaction.

---

5) *Ueber Chromsäure und Mangansesquioxyd.*

Von A. J. Fairrie.

(*Quarterly Journ., Octbr. 1851, 300.*)

Wenn chromsaures Kali einem löslichen Mangansalze zugesetzt wird, so scheidet sich ein chocoladenfarbener Niederschlag aus, welcher, bei 212° F. getrocknet, zufolge Warington und Reinsch (Gmelin's Handbuch II, 674) die Formel $2MnO, CrO_3 + 2Aq.$ hat. Danson machte indessen bei seiner Untersuchung der Chromate gewiss, dass der oben erzeugte Niederschlag nicht das wahre chromsaure Mangan ist, sondern ein Salz, was aus Chromsäure und Mangansesquioxyd, mit einer bestimmten Menge von Chromoxyd, besteht; denn, wird der Niederschlag in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Kali versetzt, so zeigt das gefällte Manganoxyd die Gegenwart von Chromoxyd; daher rührt der Ueberschuss von Mangan bei der Analyse Warington's, da das Mangan durch Fällung mit Kali bestimmt wurde. (*Chemic. Soc. Trans. 1848, 31.*)

Um den Widerspruch zwischen beiden Angaben zu beseitigen, bereitete Fairrie eine grosse Menge jener Verbindung, durch Vermischen des Manganchlorürs mit chromsaurem Kali, Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages bei 212° F.

Die Chromsäure wurde bestimmt durch wiederholtes Kochen des Salzes mit Kali, Filtriren, Neutralisiren mit Essigsäure und Fällen mit essigsaurem Bleioxyd, Zur Bestimmung des Manganoxydes wurde das Salz mit Salpeter und kohlensaurem Kali geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Alkohol gekocht, um das mangansaure Salz zu zersetzen u. s. w.

Das Wasser wurde wie gewöhnlich bestimmt und das Chromoxyd aus dem Verlust.

Die folgenden Resultate wurden erhalten:

		Berechnet.	Gefunden.	
$3Mn_2O_3$	240	45,71	45,12	45,84
$3CrO_3$	153	29,14	28,40	
Cr_2O_3	78	14,85	15,66	
6HO	54	10,30	10,82	10,74
	525	100,00	100,00	

Das Salz scheint sich durch die Einwirkung von 7 Aequivalenten chromsaurem Kali auf 6 Aequivalente Manganchlorür gebildet zu haben.

---

6) *Ueber die chromsaure Thonerde.*

Von A. J. Fairrie.

(*Quarterly Journ. Octbr. 1851, 301.*)

Wenn chromsaures Kali zu einer Auflösung von Alaun gefügt wird, so bildet sich ein starker gelber, flockiger Niederschlag, welcher sich leicht in überschüssigem Alaun löst. Dieser Niederschlag, gut ausgewaschen, gab bei der Analyse folgende Resultate:

		Berechnet.	Gefunden.
CrO_3	51	30,72	32,36
Al_2O_3	52	31,32	31,25
7HO	63	37,96	36,39
$Al_2O_3, CrO_3 + 7HO$	= 166	100,00	100,00

Die Chromsäure hat demnach keine grosse Verwandtschaft zur Thonerde, da sie leicht mit ihr ein basisches Salz bildet. Die ersten Auswaschwasser des Niederschlags scheinen eine saure chromsaure Thonerde zu enthalten.

Die chromsaure Thonerde löst sich in Essigsäure und Am- . aber nicht in Chlorammonium.

LI.
Ueber Aetherbildung.

Von

Alex. Williamson.

(*Quarterly Journ. Octbr. 1851, 229.*)

Die Frage über die Umwandlung des Alkohols in Aether und Wasser durch die Einwirkung der Schwefelsäure kann in zwei Theile getheilt werden: die erste betrifft das relative Gewicht der Substanzen, welche bei der Reaction thätig sind; und die zweite den wirklichen Process, durch welchen die Umwandlung geschieht. In einer früheren Abhandlung beschrieb ich die Bildung und die Eigenschaften gewisser neuer Aether, welche wenigstens den ersten Theil dieser Frage, nämlich die relative Formel des Alkohols und Aethers, zu lösen scheinen. In gegenwärtiger Abhandlung werde ich genauer das Verfahren, nach welchem diese Körper erhalten werden, und ihre Analyse angeben, an welche ich einen directen Beweis des Processes anknüpfen werde, durch welchen Schwefelsäure die Zersetzung des Alkohols bewirkt. Schliesslich werde ich eine Reaction mit den Säuren der Fettreihen beschreiben, welche es in Folge der Bildung einer eigenthümlichen Reihe von Körpern deutlich macht, dass die Formeln dieser Säuren auf ähnliche Weise halbirt werden sollten, wie die des Alkohols. Aber zuerst werde ich zum Verständniss einige Worte über die früheren Ansichten des Gegenstandes anführen.

Hinsichtlich der Formel des Alkohols und des Aethers giebt es besonders zwei Ansichten; nach der einen hält man den Aether für zusammengesetzt aus ölbildendem Gase mit einem Atome Wasser, und den Alkohol für die Verbindung desselben Kohlenwasserstoffes mit zweimal soviel Wasser; nach der andern

wird der Aether für das Oxyd eines eigenthümlichen Kohlenwa
serstoffes C_4H_{10}, und der Alkohol für das Oxyd eines ande
Kohlenwasserstoffes C_2H_6, gehalten. Die erste dieser Ansicht
wurde aus der Betrachtung der Analogie der Aether mit d
Ammoniaksalzen abgeleitet; die zweite entstand aus der Vergl
chung mit Metallsalzen. Die erstere verdanken wir der franz
sischen Schule, vorzüglich Dumas, die letztere unterstützt u
vertheidigt Berzelius. Das Studium der Umwandlung des A
kohols, besonders durch Schwefelsäure, führt zu verändert
Ansichten und noch zu andern, welche gewisse Punkte von b
den enthalten. Die Wichtigste von diesen ist gewiss die v
Liebig, welcher, indem er dem Kohlenwasserstoff C_4H_{10} d
Namen Aethyl gab, den Aether als sein Oxyd, und den Alkol
als das Hydrat dieses Oxyds darstellte. In neuerer Zeit gelan
Gerhardt durch sehr interessante Betrachtungen zu den Fo
meln von Berzelius, und verglich den Alkohol in sein
Reactionen mit einer Säure. Der Process der Aetherbildu
der von Boullay zuerst bis ins Unendliche fortgehend gefund
wurde, wird je nach den oben erwähnten verschiedenen Gesich
punkten verschieden ausgedrückt werden. Berzelius und
Contact-Schule erklären den Process durch die sogenannte K
talyse. Liebig erklärt ihn durch chemische Affinität, du
die Zersetzung der Schwefelweinsäure in der Wärme.

Die gegenseitigen Wirkungen dieser verschiedenen Theori
haben einen zerstörenden Einfluss auf sie alle gehabt u
die Versuche Grahams, welche das Unhaltbare der c
mischen Theorie zeigten, lieferten dafür einen bündigen I
weis. Die Theorie, welche ich hier vorlegen werde, verein
durch ihre experimentellen Schlüsse die Ansprüche der v
schiedenen bei dieser Streitfrage betheiligten Partheien, welc
als beigelegt betrachtet werden kann, da ich zeigen wer
dass jeder Gesichtspunkt wichtigen Antheil an den Thatsach
hat. Die Erklärung des Processes umfasst zwei Punkte.
Erstens kommen bei der Aetherbildung Zersetzungen v
die genau den gewöhnlichen Erscheinungen analog si
welche wir der chemischen Affinität zuschreiben; und zweit
tritt, ausser den gewöhnlich beobachteten Erscheinungen
chemischen Action bei diesem Process ein neuer Umsta

auf, dessen Vorkommen in wohlbekannten Fällen nachgewiesen werden muss.

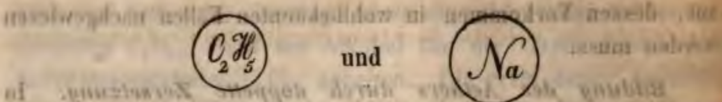
Bildung des Aethers durch doppelte Zersetzung. In meiner früheren Abhandlung legte ich die Thatsache dieser Reaction dar, welche darin besteht, dass der Wasserstoff, welcher später durch Aethyl ersetzt werden soll, aus dem Alkohol durch Natrium abgeschieden wird, und dass Jodäthyl auf die so erhaltene Verbindung, die ich wegen ihrer Analogie mit dem Natronhydrat *Natronäthylat**) nennen werde, einwirkt. Es ist nothwendig, dass der bei dieser und ähnlichen Reactionen gebrauchte Alkohol so wasserfrei als möglich ist, und dass das Steinöl, welches das Natrium umgiebt, vollkommen dadurch entfernt werden muss, dass es zwischen Fliesspapier getrocknet und einige Secunden in eine kleinen Menge absolutem Alkohol getaucht wird, der zum Abspülen der bei einem Versuche gebrauchten Metallkügelchen dient. Die so gereinigten Natriumkügelchen werden, eins auf ein Mal, in den Alkohol gethan, der sich in Aether verwandelt, bis die Flüssigkeit völlig mit ihm gesättigt ist; nach dem Erkalten wird dieses mit Jodäthyl behandelt und destillirt, wobei der Aether nebst Alkoholdämpfen und etwas Jodäthyl übergeht. Um diese Beimischungen zu entfernen, wird das Destillat mit Natrium behandelt, welches, so lange Alkohol in einer dem Jodäthyl aequivalenten Menge zugegen ist, Aether bildet, während es, wenn alles Jodäthyl auf diese Weise zersetzt ist, mit dem übrigen Alkohol Natronäthylat bildet, von welchem der Aether in vollkommen reinem Zustande abdestillirt werden kann.

Der auf diese Weise bereitete Aether ist hinsichtlich seines Siedepunktes und aller seiner Eigenschaften identisch mit dem, welcher durch die Einwirkung der Schwefelsäure gebildet wurde.

Die Reaction ist durch folgende Figuren leicht zu verstehen, wobei angenommen wird, dass die Atome

---

*) Das Atomgewicht von Wasserstoff, Metallen, Jod etc. ist in dieser Abhandlung nach Laurent und Gerhardt's Bezeichnungsweise, halb so gross als ihr Aequivalent, angenommen worden. Die zusammengesetzten Radicale Methyl (CH_3), Aethyl (C_2H_5), Amyl (C_5H_{11}) sind demnach ebenfalls reducirt worden.



fähig sind, ihre Stellung bei der Drehung um den Mittelpunkt A zu verändern.



Es ist klar, dass wir so erhalten $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$ O und NaJ. Die Kreise sind nur gebraucht, um die Atome oder Einheiten der Vergleichung zu trennen. Um die correspondirende Zersetzung des Jodäthyls durch Kalihydrat, bei Bildung von Alkohol auszudrücken, müssen wir das Aethyl der Natriumverbindung durch Wasserstoff ersetzen; dieselbe Platzveränderung zwischen Natrium und Aethyl bildet $\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}$ O (Alkohol) und NaJ.

Dreifachkohlenstoffäther, Methyläthylat oder Aethylmethylat. Diese Verbindung wird erhalten durch die Einwirkung des Jodäthyls auf Natronmethylat $\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}$ O, oder umgekehrt, durch Einwirkung von Natronäthylat auf Jodmethyl. Von diesen zwei Verfahren ziehe ich indessen das erstere vor, da wegen des höheren Siedepunktes des Jodäthyls ein Ueberschuss desselben leicht vom Aether getrennt werden kann. Dieser Aether wird auf dieselbe Weise wie der Vorhergehende gereinigt. Wegen seiner kräftigeren Einwirkung ziehe ich gewöhnlich Kalium dem Natrium vor, wenn aus dem Aether die letzten Spuren von Alkohol entfernt werden sollen. Damit die Einwirkung des Metalls vollständig ist, wird der Destillirapparat so gestellt, dass das Destillat beständig wieder in die Retorte zurückfliessen kann, bis die Einwirkung vollkommen aufgehört hat; dann erst wird der Aether von den gebildeten festen Producten abdestillirt. Der

Siedepunkt dieses Aethers ist 11° C., die Destillation geht demnach leicht von Statten, wenn von der Retorte die Kältemischung entfernt wird, welche den Inhalt in flüssigem Zustande erhält.

Zu seiner Verbrennung wurde eine kleine Menge in eine starke Kugel gebracht, welche sich am Ende einer ungefähr 6 Zoll langen, vorher gewogenen und rechtwinklich gebogenen Thermometerröhre befand; diese konnte mittelst Kork mit dem Ende einer Verbrennungsröhre in Verbindung gebracht werden.

Der auf diese Weise mit Kupferoxyd verbrannte Aether gab folgende Resultate:

0,2215 Grm. der Flüssigkeit gaben:
0,482 „ Kohlensäure und
0,2685 „ Wasser.

Die daraus abgeleitete procentische Zusammensetzung ist:

	Gefunden.	Berechnet.	Differenz.
Kohlenstoff	59,39	60,00	0,61—
Wasserstoff	13,46	13,33	0,13+
Sauerstoff	27,15	26,67	0,48+

Die Dichtigkeit seines Dampfes wurde gefunden zu:

Gefunden.	Berechnet.	Differenz.
2,158	2,084	0,074

Gewicht der Kugel mit Luft von 12° C. und 30,05 Zoll Bar. = 53,6240 Grm.

Gewicht der Kugel mit Dampf, die Temperatur beim Zuschmelzen der Spitze 23,5° C. und 30,05 Bar. = 54,1790 Grm.

Rauminhalt der Kugel = 438 C. C.

Zurückgebliebene Luft bei 16° C. und 30,05 Bar. = 23 C C.

Seine Formel wird demnach $\begin{matrix}C_2H_5\\C\,H_3\end{matrix}$ O oder empyrisch C_3H_8O sein.

Da nun ausser Zweifel gesetzt ist, dass dieser Aether ein Volumen Aethyl, ein Vol. Methyl und ein Vol. Sauerstoff enthält, welche drei Volumen zu zwei verdichtet sind, und da die zwei entgegengesetzten Bereitungsweisen darthun, dass die zwei Atome Kohlenwasserstoff in gleicher Weise in ihm enthalten sind, so können wir ihn halten für Methyläthylat, nämlich Alkohol, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist, oder für Aethylmethylat. Ich glaube indessen, dass die einfachste Ansicht über seine Constitution die ist, welche aus der Vergleichung mit Wasser abgeleitet wird, das aus diesem durch

Ersetzung des einen Atom Wasserstoff durch Aethyl und des andern durch Methyl gebildet werde.

Siebenfachkohlenstoffäther, Aethylamylat oder Amyläthylat. Dieser Aether lässt sich am leichtesten unter diesen eigenthümlichen Körpern bereiten, und ist vollkommen identisch, wenn er aus Amylalkohol und Jodäthyl, oder Aethylalkohol und Jodamyl dargestellt wird. Ich habe ihn nach beiden Verfahren in reichlicher Menge bereitet, aber in keiner Hinsicht irgend einen Unterschied in den Eigenschaften zwischen den Producten entdecken können.

Sein Siedepunkt liegt bei 112° C. Die Verbrennung geschah mit Kupferoxyd.

0,2350 Grm. gab:
0,624 „ Kohlensäure und
0,276 „ Wasser;

oder in 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet.	Differenz.
Kohlenstoff	72,42	72,41	0,01+
Wasserstoff	13,99	13,79	0,20+
Sauerstoff	13,59	13,80	0,21−

Seine Formel ist demnach $\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}$ O, oder empirisch $C_7H_{16}O$.

Die Dampfdichte wurde gefunden:

Gefunden.	Berechnet.	Differenz.
4,042	4,031	0,011

Gewicht des Ballons und der Luft bei 11° C., Bar. bei 29,60″ = 93,7790 Grm.

Gewicht des Ballons und des Dampfes, die Temperatur beim Zuschmelzen = 135,5° C. und 29,64 Bar. = 94,6755 Grm.

Rauminhalt des Ballons = 377 C. C.

Zurückgebliebene Luft b. 25° C. u. 29,60 Bar. = 3 C. C.

Ausdehnung des Glasballons bei 135° C. = 0,92 C. C.

Sechsfachkohlenstoffäther. Siedet bei 92° C.; die Analyse giebt Folgendes:

0,2050 Grm. der Flüssigkeit giebt bei der Verbrennung:
0,528 „ Kohlensäure und
0,256 „ Wasser.

Demnach in 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet.	Differenz.
Kohlenstoff	70,244	70,588	0,344—
Wasserstoff	13,873	13,725	0,148+
Sauerstoff	15,883	15,686	0,197+

Daher seine Formel $C_6H_{14}O$.

Die Dampfdichte ist:

Berechnet.	Gefunden.
3.546	3,75

Gewicht des Ballons und der Luft, Temp. 10° C., 29,72″ Bar. = 90,689 Grm.

Gewicht des Ballons und des Dampfes, Temp. b. Zuschmelzen 110° C. und 29,72″ Bar. = 91,553 Grm.

Rauminhalt des Ballons = 407 C. C.

Zurückgebliebene Luft b. 19½° C. u. 29,93″ Bar. = 10,75 C. C.

Ein zweiter Versuch gab nahe analoge Resultate:

Gewicht des Ballons und der Luft, Temp. 11,5° C., 30″ Bar. = 85,0855 Grm.

Gewicht des Ballons und des Dampfes, Temp. beim Zuschmelzen 111,5° C. und 30″ Bar. = 85.8926 Grm.

Rauminhalt des Ballons = 377 C. C.

Zurückgebliebene Luft bei 22° C. und 30″ Bar. = 4,5 C. C.

Die hieraus berechnete Dichtigkeit ist = 3,73.

In meiner vorigen Abhandlung zeigte ich, wie die Bildung dieser intermediären Aether beweisst, dass das Atomgewicht der Alkohole, wie es in den letzten Jahren angenommen wurde, zu halbiren ist, so dass ihr Aequivalent im Dampfzustande dasselbe Volumen hat, als der Aether, das Wasser u. s. w. Ich stelle demnach hier nur eine Beziehung fest; ziehen es noch Chemiker vor, die gegenwärtigen Formeln des Aethers, des Wassers und aller Metalloxyde zu verdoppeln, so erreichen sie denselben Zweck auf eine unnöthige, unpassende Weise. Aber dieselben Gründe, welche mich zu einer Halbirung des Atomgewichts des Alkoholes veranlassen, erfordern dasselbe auch von seinen Verbindungen und der Schwefelweinsäure, welche nichts anderes als das Sulphat des Alkohols ist, das durch die Formel $\begin{matrix}Ae\\H\end{matrix} SO_4$ ausgedrückt wird; der Process der Aetherbildung lässt sich so leicht entwickeln; durch die Einwirkung der Schwefelweinsäure auf Alkohol erhalten wir Aether und Schwefelsäure, welche wiederum auf die Atome des Alkohols einwirkt, zuerst

$\frac{Ae}{H}SO_4$ und $\frac{H}{H}O$ und dann $\frac{Ae}{Ae}O$ und $\frac{H}{H}SO_4$ bildet. Demnach ist die zu Ende eines lang andauernden Aetherbildungsprocesses gebildete Schwefelweinsäure nicht mehr die zu Anfang gebildete, da sie ihr aber vollkommen gleich ist, kann sie von dieser nicht unterschieden werden. Um diesen Punkt zu prüfen, liess ich Schwefelsäure nach und nach auf zwei Alkohole einwirken, so dass sie vom ersten den Kohlenwasserstoff nahm, welchen sie wieder an den zweiten abgab, unter Bildung eines intermediären Aethers; indem sie nun blos den zweiten Alkohol vorfand, blieb sie zuletzt mit dessen Kohlenwasserstoff verbunden. Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt: Amylschwefelsäure wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die ihr aequivalente Menge von Fuselöl bereitet; diese Verbindung wurde durch fortdauerndes Zufliessen von Weinalkohol behandelt, bis das Destillat aus reinem 4-fach Kohlenstoffäther bestand. Der Rückstand wurde dann untersucht, und es zeigte sich, dass er *keine* Amylschwefelsäure, sondern nur Schwefelweinsäure enthielt, da der 7-fach Kohlenstoffäther von den ersten Portionen des flüchtigen Products leicht getrennt war. Ich untersuchte dann die Einwirkung der Schwefelsäure auf eine Mischung aus aequivalenten Mengen der zwei Alkohole, um eben so 7-fach Kohlenstoffäther zu erzeugen; das Resultat bestätigte vollkommen meine Erwartungen, denn das aus dem fortlaufenden Process erhaltene Destillat bestand aus zwei Flüssigkeiten, aus Wasser und einer leichten ätherischen Flüssigkeit, welche, nach zwei Destillationen über geschmolzenem Kali, mit dem Thermometer destillirt wurde, wobei die Temperatur von 40° bis 180° stieg. Eine beträchtliche Menge wurde nach wiederholter Destillation bei 112° C. abdestillirt. Ich fand durch die Verbrennung die genaue Zusammensetzung des 7-fach Kohlenstoffäthers,

0,25075 Grm. Aether gab:
0,6665 „ Kohlensäure und
0,3100 „ Wasser,

welches die folgende procentische Zusammensetzung giebt:

	Gefunden.	Berechnet.	Differenz.
Kohlenstoff	72,46	72,41	0,05+
Wasserstoff	13,73	13,79	0,06—
Sauerstoff	13,81	13,80	0,01+

Die letzten Portionen der Destillate wurden zusammen nochmals destillirt, die Temperatur stieg schnell bis zu 176°, wo sie einige Zeit constant blieb; die bei dieser Temperatur übergegangene Flüssigkeit zeigte die Zusammensetzung des Amyläthers, nämlich:

0,2045 Grm. des Destillats gab:
0,5685 „ Kohlensäure und
0,2595 „ Wasser,

was folgende procentische Zusammensetzung giebt:

	Gefunden.	Berechnet.	Differenz.
Kohlenstoff	75,81	75,95	0,14—
Wasserstoff	14,09	13,92	0,17+
Sauerstoff	10,10	10,13	0,03—

Der Geruch des gewöhnlichen Aethers war in den ersten Destillationsproducten sehr bemerkbar. Es ist demnach klar, dass durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf gemischte Alkohole drei Aether durch die Reaction der Schwefelweinsäure und der Amylschwefelsäure auf die entsprechenden Alkohole gebildet werden. Bei einer ähnlichen Behandlung einer Mischung von aequivalenten Mengen des Methyl- und Amyl-Alkohols wurde ein entsprechendes Resultat erhalten, die Producte liessen sich aber wegen der grössern Differenz ihrer Siedepunkte leichter trennen. Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt: 17 Unzen wässriger Methylalkohol wurden mit 38 Unzen Fuselöl, welches, zufolge eines vorhergehenden Versuchs, die aequivalente Menge Amylalkohol enthielt, gemischt. 7 Unzen dieser Mischung wurden 5 Unzen Schwefelsäure zugefügt und auf 120° erhitzt, bei welcher Temperatur die Aetherbildung anfing. Die gemischten Alkohole flossen allmählich in die Retorte, so dass die Flüssigkeit etwas höher stand, als im Anfange; auf diese Weise wurde die ganze Mischung in ein farbloses Destillat verwandelt, welches ohngefähr aus einem Volumen Wasser und drei Volumen der gemischten Aether bestand, und einen schwachen Geruch nach schwefliger Säure besass. Die Theorie der Reinigung der Mischung durch Destillation über trocknem Kalihydrat ist leicht einzusehen, da dieses in Berührung mit Alkohol in Kaliäthylat unter Bildung von Wasser verwandelt wird; auf ähnliche Weise bildet sich Kaliamylat durch die Einwirkung von Amylalkohol. Daher wird Alles von diesen Alkoholen vom

Kali zurückgehalten, und der Ueberschuss desselben nimmt ziemlich vollständig das Wasser auf, so dass die Mischung der Aether nach dieser Behandlung kaum vom Kalium angegriffen wird. Wir haben in diesen Reactionen den besten Beweis für die Natur der Wirkung der Schwefelsäure bei der Bildung des gewöhnlichen Aethers oder ihrer beschleunigenden Wirkung bei der Bildung der sogenannten zusammengesetzten Aether; denn der Essigäther wird aus der Essigsäure eben so gebildet, wie Aethyläther aus dem Alkohol, durch die Ersetzung des Wasserstoffs durch Aethyl. Wenn ein Wasserstoffgehalt, welcher durch Metalle oder Radicale ersetzbar ist, das Wesentliche einer Säure bildet, so müssen wir vom Alkohol annehmen, dass er in diesen Reactionen die Rolle einer Säure übernimmt. Der gewöhnliche Aether ist sein Aethylsalz, der 3-fach Kohlenstoffäther sein Methylsalz und so weiter, eben so wie der Kalium-Alkohol oder das Kaliäthylat sein Kaliumsalz ist.

Ehe ich aber weiter fortfahre, will ich auf die Beziehung des Alkohols zur Essigsäure aufmerksam machen und zeigen, wie die in Betreff des ersteren gemachten Schlüsse auch auf das Atomgewicht der letzteren anwendbar sind. Diese Säure zeigt sich wesentlich einbasisch in ihren Characteren gleich den übrigen der Gruppe, zu welcher sie gehört. Gerhardt ist durch diesen Umstand und durch andere Gründe bewogen worden, ihre Formel zu halbiren. Da nun die Essigsäure aus dem Alkohol durch Ersetzung eines Drittels seines Wasserstoffs durch Sauerstoff gebildet wird, so giebt es starke Gründe, eine ähnliche atomistische Constitution in Beiden anzunehmen und die Essigsäure, in Uebereinstimmung mit der reducirten Formel des Alkohols, mit der Hälfte ihres gewöhnlichen Atomgewichts zu bezeichnen. Wenn wir demnach sehen, dass Alkohol ein Wasser ist, in welchem die Hälfte des Alkohols ersetzt ist durch Aethyl, $C_2 {}^{H_5}_{H} O$, so werden wir bei der Essigsäure annehmen, dass sie an der Stelle von zwei Atomen Wasserstoff in diesem Radical ein Aequivalent Sauerstoff enthält. Die organische Chemie bietet viele Beispiele von ähnlichen Unterschieden wie zwischen Alkohol und Essigsäure, in welchen ein electronegatives Element den [illegible]serstoff substituirt. So z. B. verwandelt sich der Phenyl[illegible]nol, eine schwache Säure, durch Substitution des Wasser-

stoffes durch Untersalpetersäure in immer stärker werdende Säuren bis in die Kohlenstickstoffsäure, eine sehr starke Säure; ferner finden wir eine Verminderung der alkalischen Eigenschaften des Anilins bei der Substitution seines Wasserstoffes durch mehr und mehr Chlor, bis sie, nach Hofmann, im Trichloranilin gänzlich verschwinden. Nun bereiten wir gegenwärtig Essigsäure unter gewissen Umständen durch die Einwirkung von Sauerstoff auf Alkohol und beobachten eine doppelte Zersetzung, welche vollkommen derjenigen analog ist, die durch Einwirkung des Chlors auf Kohlenwasserstoff erzeugt wird; es bildet sich Wasser und der Wasserstoff wird durch Sauerstoff ersetzt; aber es ist offenbar nicht das basische Atom des Wasserstoffs im Alkohol, welches so ersetzt wird, da es die Essigsäure mit ihren erhöhten characteristischen Eigenschaften beibehält. Es ist demnach der Wasserstoff des Radicals, welcher durch den Sauerstoff ersetzt wird, und die Essigsäure unterscheidet sich vom Alkohol dadurch, dass sie, anstatt des Aethyls, ein anderes Radical enthält, welches sich von jenem dadurch unterscheidet, dass es Sauerstoff statt eines Aequivalentes Wasserstoff enthält und Oxygenäthyl oder Othyl genannt werden kann. Wir werden so veranlasst, das Atom des Aethyls aus nur halb so vielen Atomen, als es jetzt gewöhnlich angenommen wird, zusammengesetzt zu halten und anzunehmen, dass es im dampfförmigen Zustande zwei und nicht vier Volumina einnimmt. Ich bemühte mich aber, einen experimentalen Beweis für die Richtigkeit dieser Schlüsse zu erhalten, und suchte ihn in der Zersetzung der Acetate durch die Hitze, durch welche ihre Elemente in Aceton und Carbonate getrennt werden.

Bei dieser Zersetzung ist der Process je nach den beiden Ansichten über die Constitution der Essigsäure verschieden; wenn das Atom des essigsauren Kalis $C_4{}^{H_6}_{K_2}O_4$ ist, so werden Aceton und das Carbonat durch Theilung eines Atomes gebildet; während, wenn die Formel des Acetates $C_2{}^{H_3}_{K}O_2$ ist, die Reaction aus einer doppelten Zersetzung besteht, bei welcher CH_3 in einem Atom durch KO, nämlich Methyl durch Kaliumsuperoxyd, oder C_2H_3O durch CKO_2 ersetzt wird. Um Gewissheit zu erhalten, welche von beiden entgegengesetzten Ansichten die rich-

ngere ist, löste ich aequivalente Mengen von essigsaurem Natron mit baldriansaurem Kali in Wasser und verdampfte schnell zur Trockne. Die gemischten Salze wurden in einer Retorte der trocknen Destillation unterworfen; das ölartige Destillat schüttelte ich mit wässrigem Kali, um die vielleicht unzersetzt übergegangenen Säuren zu entfernen, und destillirte nach der Trennung vom Kali unter Anwendung eines Thermometers. Durch die Vereinigung der Producte nach wiederholten Destillationen wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche mit vollkommener Regelmässigkeit bei 120° C. kochte und beinahe zwei Drittel des ursprünglichen Destillates ausmachte. Dieser Körper besitzt die Zusammensetzung $C_6H_{12}O$, wie aus der folgenden Verbrennung mit Kupferoxyd zu ersehen ist.

0,7040 Grm. Kohlensäure und 0,2935 Grm. Wasser wurden bei der Zersetzung von 0,2690 Grm. Flüssigkeit erhalten. Die gefundenen und berechneten Procente sind folgende:

	Gefunden.	Berechnet.	Differenz.
Kohlenstoff	71,38	72,00	0,92—
Wasserstoff	12,12	12,00	0,12+
Sauerstoff	16,50	16,90	0,50+

daher die Formel $\left.\begin{matrix}C\,H_3\\C_4H_9\end{matrix}\right. CO$ oder empirisch $C_6H_{12}O$.

Der nämliche Versuch wurde mit verschiedenen andern Gliedern der Gruppe angestellt, wobei ich ähnliche Resultate erhielt, die ich ausführlicher später mittheilen werde. Durch Destillation aequivalenter Mengen eines Acetats und eines Formiats würde die entsprechende Reaction durch die Bildung eines Körpers stattfinden, der die Zusammensetzung des Aldehyds hat, welches das Hydruret des Aethyls, wie das Aceton seine Methylverbindung ist.

LII.

Chemische Untersuchung der im Handel vorkommenden Sorten des Rohzuckers.

Von

*G. J. Mulder.**)

(Im Auszuge aus *Scheikundige Under Zolkings. 5. deel 3. Stuck.*)

Die folgende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, um zu erforschen, ob die in Holland übliche Unterscheidung einer grossen Anzahl von verschiedenen Sorten des Rohzuckers auch durch deren chemische Zusammensetzung gerechtfertigt sei und ob die letztere zu gewissen äusseren Kennzeichen, namentlich zu der helleren oder dunkleren Farbe des Rohzuckers in einem directen Verhältnisse stehe, nach welchem Kennzeichen in der Praxis die Sorten unterschieden werden.

Zur Untersuchung wurde eine kleine Menge des betreffenden Rohzuckers abgewogen, in Wasser aufgelöst, Kupfersalz, Weinsteinsäure und Kali zugesetzt, erwärmt und auf diese Weise der Syrup bestimmt. Eine zweite Probe Zucker wurde gewogen, in der Wärme mit Salzsäure behandelt, wodurch der reine Zucker vollkommen in Glucose (farbloser Syrup) umgewandelt wurde, und mit dem Gemenge des Kupfersalzes, der Weinsteinsäure und des Kali digerirt. So wurde die schon vorhandene und erst gebildete Glucose zusammen bestimmt und also der Gehalt an reinem Zucker gefunden. Eine dritte Probe wurde abgewogen und getrocknet, um den Wassergehalt festzustellen. Eine vierte Quantität wurde verbrannt und so die unverbrennbaren Stoffe gefunden. Eine fünfte Probe endlich in Wasser aufgelöst und durch ein gewogenes Filtrum filtrirt, um die Menge der im Zucker enthaltenen unauflöslichen Substanzen kennen zu lernen. Diese letzteren wurden ferner verbrannt und so die unverbrennbaren Bestandtheile der unauflöslichen Stoffe bestimmt.

---

*) Bei der Ausführung der Analysen wurde Mulder unterstützt durch die Herren Gunning, L. Mulder, Altheer u. Vlaanderen.

	Rohzucker. $C_{12}H_{22}O_{11}$.	Fruchtzucker. $C_{12}H_{28}O_{14}$.	Wasser bei 100° ausgetrieben.	Unverbrennbare Stoffe.	Unlösliche, unverbrennbare Stoffe.	Caramel, Gummi, Pflanzensäure etc.
	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.
Reiner Kandis	99,6	0,1	0,2	0,1	—	—
Reiner Melis	99,7	0,2	0,1	—	—	—
Lumpen	99,4	0,3	0,2	0,1	—	Spur
Java 19*)	98,6	0,3	0,3	0,2	0,1	0,5
Gefärbter Kandis, in der Farbe übereinstimmend mit Java Nr. 19	98,5	0,3	0,2	—	—	1,0
Havanha 19	94,5	3,0	1,8	0,2	0,1	0,4
Havanha 17	97,0	0,9	0,9	0,5	0,2	0,5
Java 17	96,3	0,7	0,4	0,3	0,2	2,1
Mischung von Java Nr. 16, 17 und 18	96,3	1,0	1,1	0,4	0,3	1,0
Gefärbter Kandis, in der Farbe übereinstimmend mit Java Nr. 16	96,4	0,6	0,6	0,1	—	2,3
Java 15	96,3	0,9	0,6	0,6	0,2	1,4
Havanha 14	95,6	1,5	1,5	0,5	0,2	1,7
Havanha 12	92,7	1,6	2,3	0,7	0,3	2,4
Java 13	96,0	1,1	1,2	0,7	—	1,0
Java 11	94,3	2,3	1,5	0,7	—	1,2
Havanha 10	93,4	2,5	2,3	1,1	0,2	0,5
Java 9	91,6	1,5	1,8	0,8	0,1	4,2
Surinam, hell	92,3	1,6	3,6	0,8	0,6	1,1
Geringer Surinam, hell	91,2	2,0	3,6	1,2	0,4	1,6
Gefärbter Kandis, in der Farbe übereinstimmend mit Java Nr. 8	91,4	2,6	3,6	0,4	—	2,0
Havanha 7	87,3	3,7	3,5	0,9	0,1	4,5
Java 7	88,7	3,3	4,4	1,3	0,1	2,2
Java 6	87,9	4,6	4,9	0,9	0,1	1,6
Java 5	86,3	5,0	4,7	1,9	0,1	2,0
Surinam, braun	86,7	4,0	5,4	1,4	0,5	2,0
Java 4	83,1	5,5	6,1	1,6	0,2	3,5
Geringer Surinam, braun	85,4	4,4	6,3	1,4	0,4	2,1

*) Durch diese No. wird die betreffende Sorte des Rohzuckers im Handel bezeichnet.

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich:

1) Dass ein directes Verhältniss stattfindet in den Rohzuk-sorten, wie auch in dem gefärbten Kandis, zwischen der rbe und

a. dem Syrupgehalt,

b. dem Wassergehalt, indem die Farbe zusammenfällt

c. mit dem Caramelgehalt.

2) dass ferner in dem Rohzucker die Farbe gleichen Schritt lt

a. mit dem Gehalt an unverbrennbaren Stoffen,

b. mit dem Gehalt an in Wasser unlöslichen Stoffen.

3) Dass der Gehalt an reinem Zucker mit dem Hellerwer-n der Farbe zunimmt.

Hiervon giebt es jedoch Ausnahmen; so besonders Havanha). 19 und auch Havanha No. 12 und No. 7 zeigen einen ge-igeren Gehalt an reinem Zucker. Man könnte hierdurch ge-igt werden, dem Havanha-Zucker im Verhältniss zu der Farbe ıen geringeren Werth zuzuerkennen; aber der Havanha No. 17 wohl, als No. 14, behauptet seinen Platz. Es giebt also unter n Havanha-Zuckerarten einige, deren Gehalt an reinem Zucker t der Färbung gleichen Schritt hält, andere, bei welchen die-s nicht der Fall ist. Der Javazucker zeigt ein sehr gleich-ässiges Verhalten zwischen der Farbe und dem Gehalte an inem Zucker. Auch der Surinam-Zucker verhält sich im All-meinen eben so; jedoch ist derselbe überall etwas reicher an ıcker als die entsprechenden Javasorten. Die Surinam-Zucker, ringer hell und hell, welche der Farbe nach zwischen den va-Zuckern No. 7 und No. 9 stehen, sind um 1 bis 2 p. C. icher an reinem Zucker als die letzteren und dasselbe sehen ir bei dem Surinam, geringer braun und braun, im Vergleich t den correspondirenden Javasorten.

Bemerkenswerth ist ferner, dass der Havanha No. 19 sehr ich an Fruchtzucker war, dabei jedoch durchaus keine grössere enge Caramel enthielt; und endlich, dass beinahe in allen Ha-nha-Sorten eine nicht unbedeutende Menge von einem fremd-tigen Stoffe, wahrscheinlich einer Pflanzensäure vorkommt, ren Natur jedoch nicht näher bestimmt werden konnte.

Mulder schliesst ferner aus den hier mitgetheilten und ıderen Untersuchungen, dass man im Handel viel zu viel ver-

schiedene Sorten unterscheide; so nimmt z. B. die niederländische Handelsgesellschaft bei dem Javazucker mehr als 20 verschiedene Sorten an. Die geringste Sorte des Rohzuckers enthält immer noch 80 p. C. reinen Zucker; wenn man nun von diesem niedrigsten Gehalte an bis zum reinen Zuckerkandis 20 Sorten aufstellen wollte, so würde jede Sorte um 1 p. C. Zucker von der nächststehenden Sorte abweichen. Es ist aber durchaus unmöglich, so geringe Abweichungen in dem Zuckergehalte allein nach den Nüancen der Färbuug, nur einigermaassen mit Sicherheit zu unterscheiden, wie aus der folgenden Zusammenstellung des Gehaltes an reinem Zucker in den oben untersuchten Javasorten klar genug hervorgeht.

	No. 4.	5.	7.	9.	11.	13.	15.	17.	19.
Reiner Zucker	83,1	86,3	87,6	91,6	94.3	96,0	96,3	96,3	98,6.

Wenn hier ein gleichmässiges Verhalten zwischen der Farbe und dem Gehalte an reinem Zucker stattfände, so hätte die Nummerbezeichnung der Sorten eine ganz andere sein müssen. No. 13 u. 15 sind fast gar nicht verschieden an Zuckergehalt, No. 15 u. 17 sind völlig gleich; was ist unter No. 16 zu verstehen, wenn No. 15 u. 17 gar nicht verschieden sind? No. 4 ist offenbar zu gering im Verhältniss zu den übrigen Sorten. In den niedrigeren Nummern kann für jede No. ein p. C. Unterschied in dem Zuckergehalt angenommen werden, so bei No. 5, 7, 9, 11 u. 13, wo wir wirklich ungefähr 86, 88, 92, 94, 96 p. C. finden; aber man bemerkt auch hier zu grosse Abweichungen, so dass man keineswegs den No. 6, 8, 10, 12 u. 14 einen Gehalt von 87, 89, 91, 93, 95 zuschreiben kann. Als allgemeine Folgerung aber kann festgestellt werden:

1. Unter No. 5 ist das Verhalten zwischen Farbe und Zuckergehalt nicht mehr constant.
2. Von No. 5. bis No. 13 ist dasselbe ziemlich beständig.
3. Ueber No. 13 ist es wieder ein abweichendes.

Wenn man bestimmte Hauptarten aufstellen wollte, so dass durch die Farbennüance auch der Gehalt der Zuckersorten an reinem Zucker ausgedrückt würde, dann möchten die folgenden 12 No. ganz besonders zu empfehlen sein. Die beigefügten Zahlen geben den Gehalt an reinem Zucker an.

No. 1. 99,5 reiner Kandis, reiner Melis.
„ 2. 99 weniger reiner Melis u. Lumpenzucker.

3.	98	Java No.	23, 22, 21, 20, 19 u. Bastardzucker.
4.	96	„ „	18, 17, 16, 15.
5.	94	„ „	14, 13, 12.
6.	92	„ „	11, 10. Surinam, hell.
7.	90	„ „	9, 8. Surinam, geringer, hell.
8.	88	„ „	7, 6.
9.	86	„ „	5. Surinam, braun.
10.	84	„ „	4. Surinam, geringer, braun.
11.	82	„ „	3.
12.	80	„ „	2, 1.

So weit die Untersuchung reicht, können die Havanha-rten, welche mit den Java-Sorten in der Farbe übereinstimmen, f folgende Weise gruppirt werden:

No.	4.	96	Havanha No.	20, 19, 18, 17.
„	5.	94	„ „	16, 15, 14.
„	6.	92	„ „	13, 12, 11.
„	7.	90	„ „	10, 9.
„	8.	88	„ „	8, 7.
„	9.	86	„ „	6.
„	10.	84	„ „	5 etc.

Es wird also der Havanha-Zucker um ungefähr 2 p. C. an ckergehalt niedriger zu stellen sein, als der Java-Zucker.

LIII.

eber das Caoutchouc und die Gutta-Percha.

Von

Payen.

(*Compt. rend. XXXIV, 2*)

Faraday lehrte uns zuerst die Zusammensetzung des ilchsaftes kennen, welcher das Caoutchouc enthält und gab die lementar-Analyse des letzteren; unbekannt blieben aber alle e verschiedenen Eigenschaften des Caoutchoucs, welche es in n verschiedenen im Handel vorkommenden Zuständen besitzt.

Dasselbe gilt auch von der Gutta-Percha, welche noch m
würdiger ist durch die Eigenschaften, die sie vom Caoutc
unterscheiden, als durch die auffallenden Analogien mit demsel

Um diese Lücken zum Theil auszufüllen, unternahm
Untersuchungen, deren Hauptresultate ich hier mittheilen we

Sorten des festen Caoutchoucs. — Man unterscheide
Handel folgende Sorten: 1) den weissen, undurchsichtigen Ca
chouc, in mehr oder weniger umfangreichen Massen; 2) Ca
chouc in unregelmässigen, schwach gelblichen und durchsc
nenden Blättern oder Platten; 3) Caoutchouc in dicken Blät
oder kugeligen, hohlen oder vollen Massen, von graubrau
und matter Farbe. 4) Caoutchouc von den vorigen Forn
aber braun, beim Zerschneiden in dünne Stücken mehr o
weniger durchscheinend und fahlgelb.

Innere Struktur. — Unterm Mikroskop beobachtet
an den sehr dünnen Platten dieser Sorten, zahlreiche, unre
mässig rundliche Poren, welche mit einander in Verbind
stehen und durch Einsaugung von Flüssigkeiten erweitert w
den, ohne dass letztere auflösend auf die Substanz einzuwi
vermögen.

Wirkung des Wassers. — Die Porosität des Caoutch
erklärt seine leichte Durchdringlichkeit für verschiedene Flüs
keiten, die keine beträchtliche chemische Einwirkung auf dass
haben; das Wasser bietet eines der interessantesten Beisp
dieser Art: dünne Schnitte trocknen Caoutchoucs der er
beiden Sorten wurden dreissig Tage in Wasser getaucht;
eine absorbirte davon 18,7, die andere 26,4 p. C. Die
stere nahm in der Länge um 5 p. C. und an Volumen
15,75 p. C. zu.

Ein ähnliches Durchdringen der Flüssigkeit kann mit
Länge der Zeit bei dicken Caoutchouc-Massen und Blättern s
finden; es wird demnach eine lange Zeit nöthig sein, um
Flüssigkeit vollständig daraus zu entfernen; denn da die ob
Schichten zuerst austrocknen werden, ziehen sich ihre P
beträchtlich zusammen und verhindern das weitere Austrocl
der centralen Theile.

Man wird diese Art mechanischer Wässerung bei Kä
sehr zu berücksichtigen haben, da der wirkliche Werth dad
um 18 bis 26 p. C. vermindert werden kann und die dad

entstehende weissere Farbe scheinbar eine bessre Sorte anzeigt. Ferner verhindert die Gegenwart von Wasser das Eindringen der Flüssigkeiten, welche in der Industrie angewandt werden, um den Caoutchouc zu schwellen oder aufzulösen, und vermindert seine Zähigkeit eben so wie seine Dehnbarkeit *).

Die Weisse und die Undurchsichtigkeit rührt im Allgemeinen nur von dazwischen gelagertem Wasser her, denn ein vollkommenes Austrocknen genügt, um die Färbung und die Durchsichtigkeit hervorzubringen.

Einwirkung des Alkohols. — Wasserfreier Alkohol durchdringt eben so leicht den Caoutchouc, vorzüglich bei +78 Grad. Dünne, trockne, durchsichtige Stücken werden undurchsichtig, wenn sie mehrmals acht Tage lang mit dieser Flüssigkeit erbitzt werden; ihre Länge vermehrt sich um 46 Tausendtel und ihr Volumen um 94 Tausendtel; sie erlangen eine bemerkenswerthe, adhärirende Eigenschaft, selbst noch im Alkohol. Ihr Gewicht hatte zugenommen in dem Verhältniss von 100 zu 118,6; indessen hatten sie an diese Flüssigkeit 21 Tausendtel einer fetten, schmelzbaren, fahlgelb gefärbten Masse abgegeben. Diese Stücken waren nach dem Verdampfen des Alkohols durchsichtiger und unter sich leichter anhaftend als vor dieser Behandlung.

Einwirkung der Lösungsmittel. — Aether, Benzin, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und mehrere Mischungen dieser und mit anderen Flüssigkeiten dringen schnell in die Poren des Caoutchoucs, schwellen es sehr auf und scheinen es zu lösen; aber das, was man in diesen Fällen im Allgemeinen für eine vollständige Auflösung hält, ist in der Wirklichkeit das Resultat einer Zwischenlagerung des aufgelösten Theils in den stark auf-

*) Man weiss seit langer Zeit, dass die Dehnbarkeit und Elasticität des Caoutchouc zunimmt mit der Temperatur, vermindert wird, wenn die Temperatur sinkt, und bei 0 Grad fast vernichtet ist; dass Fäden oder Riemen, die bei + 15 oder 25 Grad ausgespannt und bis auf 0° abgekühlt sind, ihr Ausdehnung und Steifigkeit bei der gewöhnlichen Temperatur beibehalten; und dass sie sich plötzlich zusammenziehen und ihre ursprüngliche Elasticität wieder annehmen, wenn sie bis auf 35 oder 40° erwärmt werden. Von diesen Eigenschaften werden bei der Bereitung elastischer Gewebe nützliche Anwendungen gemacht.

geschwollenen Theil, welcher die ursprüngliche Form vergrössert beibehalten hat und dann leicht zu trennen ist.

Man kann mit Hülfe einer hinreichenden Menge jedes Auflösungsmittels fast vollständig diese beiden Theile trennen, wenn die Flüssigkeit, ohne umzurühren und ohne den stark aufgeschwollenen, aber nicht gelösten Rückstand zu zerreissen, erneuert wird.

Die leicht sich lösenden Theile variiren zwischen 0,3 und 0,7 je nach der Beschaffenheit der Sorten und der Natur des Lösungsmittels, aber die Eigenschaften der beiden Theile bleiben verschieden nach ihrer Trennung und der Verdampfung der Flüssigkeit.

Die ungelöste Substanz ist weniger anhaftend, aber zäher; sie hält den grössten Theil des braunen und färbenden Stoffs zurück. Die lösliche Substanz, vorzüglich die zuerst gelöste ist viel anhaftender, weicher, weniger elastisch, weniger zähe und weniger gefärbt.

Wasserfreier Aether zieht aus dem durchscheinenden, bernsteingelben Caoutchouc 66 p. C. einer weissen löslichen Substanz aus und hinterlässt 34 p. C. einer fahlgelben Masse.

Wasserfreies und gut rektificirtes Terpenthinöl trennte leicht aus dem gewöhnlichen braunen Caoutchouc 49 lösliche Theile von bernsteingelber Farbe und 51 unlösliche Substanz, welche durchscheinend war und die braune Färbung beibehielt.

Spuren von Harz in Terpenthinöl genügen, um die beiden Produkte anhaftend zu machen und das, was gelöst worden war, lange Zeit klebrig zu lassen*).

Terpenthinöldampf über Caoutchouc geleitet, entzieht ihm ein flüchtiges Oel, welches aus dem condensirten Produkt durch Destilliren aus einem Wasserbade abgeschieden werden kann.

Dieses flüchtige Oel ist farblos und besitzt den starken eigenthümlichen Geruch des Caoutchoucs.

Volumenvergrösserung. — Wenn man in einem grossen Ueberschuss des Lösungsmittels den in rechtwinklige Prismen

---

*) Durch Befreiung des Terpenthinöls von aller harzigen Substanz in einem Rektifikationsapparate mit mehrfachen Vorlagen stellt Fritz Solier weiche Ueberzüge und grosse gleichförmige Platten dar.

zerschnittenen Caoutchouc eintaucht, so schwillt er nach und nach von der Oberfläche nach dem Mittelpunkte zu, und man kann die Volumenvergrösserung des nicht gelösten Theiles bestimmen, wenn das Aufschwellen beendet ist. Die Seitenausdehnungen verdreifachten sich ungefähr bei Anwendung von Benzin, wasserfreiem Aether, Terpenthinöl eben so, wie von einer Mischung aus 100 Schwefelkohlenstoff mit 4 gewässertem Aether. Das Gesammtvolumen hatte sich demnach um das 27fache des ursprünglichen Volumens vergrössert, wiewohl diese Vergrösserung sich nur auf den ungelösten Theil bezog, während der andere Theil in der Flüssigkeit vertheilt war.

Eine Mischung von 6 Volumen wasserfreiem Aether mit einem Volumen wasserfreiem Akohol schwellt den Caoutchouc um das Vierfache seines Volumens auf und löst nur den weniger dichten, weniger zähen aber sehr anhaftenden Theil.

In kaltem rektificirten Steinöl wurde eine dreissigfache Volumenvermehrung beobachtet, ohne den gelösten Theil zu berücksichtigen.

Der Theil des Caoutchoucs, welcher am meisten den Auflösungsmitteln widersteht, stellt unterm Mikroskop bei einer 300fachen Vergrösserung ein netzartiges Gewebe dar, dessen verschlungene Fäden sich ausdehnen und aufschwellen bei der Absorption der erwähnten Flüssigkeiten, und sich zusammenziehen in dem Maasse, als die Verdampfung geschieht.

Die Auflösungen des Caoutchoucs, vorzüglich die letztere, nehmen, wenn sie unterm Mikroskop ausgetrocknet sind, diese merkwürdige Textur an, welche beim Anwässern des Rückstandes deutlicher hervortritt.

Das beste Lösungsmittel für den Caoutchouc ist unter denen, welche ich versucht habe, ein Gemisch von 6—8 Theilen wasserfreiem Alkohol mit 100 Theilen Schwefelkohlenstoff: denn wird dieses Verhältniss von Alkohol dem Schwefelkohlenstoff zugesetzt, welcher genug Caoutchouc enthält, um sich mehrere Tage in etwas dickem gallertartigen, undurchsichtigen Zustande zu halten, so beobachtet man eine Schmelzung und ein rasches Klären. Diese Veränderungen hängen von der Auflösung des fetten Stoffes durch Alkohol und von der grösseren Vertheilung aller Theile ab; stets sind die zuerst gelösten Theile flüssiger und die letzten verhältnissmässig klebriger.

Wird dieser klebrigen Flüssigkeit das zweifache Volumen wasserfreien Alkohols zugesetzt, so schlägt sich aller Caoutchouc nieder, die Auflösung enthält den grössten Theil des Schwefelkohlenstoffes, des Alkohols, fette und färbende Stoffe. Man begreift, dass der dicke und zähe Niederschlag, der ganz mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff imprägnirt ist, sich leicht wieder durch einen Zusatz dieser letzteren Flüssigkeit lösen lässt, eine vollständigere Auflösung giebt; und dass, wenn diese Behandlung mehrmals wiederholt wird, eine bessere Reinigung und eine durchsichtigere Lösung bewirkt wird.

Bei der Fabrikation der cylindrischen Caoutchouc-Fäden in der Fabrik des Herrn Gérard bereitet man einen Teig mit Anwendung einer Mischung von Schwefelkohlenstoff mit 5 p. C. gewöhnlichem Alkohol; dieser enthält 15 p. C. Wasser, welches die Auflösung verhindert; man vereinigt so die zum Aufschwellen des Caoutchoucs nöthigen Bedingungen, welche das Fadenziehen erleichtern, ohne dass eine wirkliche Auflösung erlangt wird, welche sehr die Zähigkeit des Fabrikats vermindern würde.

Von Herrn Gérard rührt eine neue Beobachtung her, welche er zur Erlangung äusserst feiner Fäden anzuwenden gewusst hat. Fäden, welche um das Sechsfache ihrer Länge ausgedehnt waren, behielten diese Ausdehnung bei, wenn sie einer Temperatur von 100° unterworfen wurden; sie gestatteten alsdann eine neue ähnliche Ausdehnung. Durch fünfmalige Wiederholung der Ausdehnung um das Sechsfache, musste die ursprüngliche Länge in dem Verhältniss von 1 zu 16625 zunehmen und der Durchmesser im Verhältniss dieser bedeutenden Verlängerung sich vermindern; die Fäden erlangten demnach einen bis jetzt noch unbekannt gewesenen Grad von Feinheit.

Die oben erwähnten Thatsachen scheinen das Caoutchouc als eine von denjenigen Substanzen betrachten zu lassen, welche in ihren verschiedenen Theilen intermediäre Eigenschaften zwischen denen der löslichen und unlöslichen Körper darbieten.

Die erhaltenen Resultate zeigen, dass das im Handel vorkommende Caoutchouc beständig, aber in veränderlichen Verhältnissen enthält:

1. Leicht lösliches, dehnbares, anhaftendes Caoutchouc.

2. Zähen, elastischen, dehnbaren, wenig löslichen Stoff.

3. Fette*).
4. Aetherisches Oel.
5. Farbstoff.
6. Stickstoffhaltige Körper**).
7. Wasser bis zu 0,26.

Wenn diese verschiedenen unmittelbaren Producte getrennt ind, so besitzt keiner von ihnen in demselben Grade wie das ianze die Elasticität und Ausdehnbarkeit. Diess scheint von lem Aneinanderhaften der Fäden herzurühren, welche das Fett chlüpfrig und den löslichen und weichen Theil geschmeidiger macht.

Die Gutta-Percha lässt sich nach demselben Verfahren noch ichter in eine unlösliche, die Farbstoffe zurückhaltende und in ine farblose Substanz trennen, selbst wenn sie durch braune uflösungsmittel ausgezogen wird; übrigens ist sie zähe, dehnr und mit den nützlichen Eigenschaften des ersteren Stoffes gabt***).

Im zweiten Theile dieser Abhandlung werde ich die unittelbare Zusammensetzung der rohen Gutta-Percha, einige Erheinungen bei der Schwefelung des Caoutchoucs durch verhiedene Mittel und die Eigenschaften des geschwefelten Pro-

---

*) Zufolge der Betrachtung, dass der Kleber seine Elasticität einem ehalt von eingemengtem Wasser verdankt, und dass, wenn diese Flüssigeit nicht flüchtig wäre, der Kleber beständig eben so wie der Caoutchouc seine Elasticität behalten würde, schloss Chevreul 1815, „dass as Caoutchouc wohl aus einer eigenthümlichen festen Substanz und inem flüssigen Fette gebildet sein könne.“

**) Der eine dieser Körper wird vom wasserfreien Alkohol mit den etten ausgezogen; man trennt ihn aus dem eingetrockneten Rückstande urch Wasser, welches ihn löst, und reinigt ihn durch Wiederauflösen in lkohol und nachheriges Verdampfen.

***) Der Schwefelkohlenstoff oder noch besser ein Gemisch desselben it 6—8 p. C. wasserfreien Alkohols lösen den grössten Theil der Guttaercha (von 0,85 bis 0,90). Weder Steinöl, Alkohol, Benzin, Aether noch erpenthinöl scheinen sie in der Kälte aufzulösen; sie entziehen ihr jedoch inen Stoff; das Wasser dringt langsam ein und kann ihr Gewicht um p. C. vermehren.

dnktes mittheilen. Der letzte Theil wird die Analysen, die Haupt eigenschaften und die hauptsächlichsten Anwendungen des Caout choucs und der Gutta-Percha enthalten.

LIV.
Ueber die augenblickliche Erzeugung photographischer Bilder.

Von

F. Talbot.

(Phil. Mag. Jan. 1852, 73.)

Schon voriges Jahr wurde in der *Royal Institution* ein gelungener Versuch gemacht, ein photographisches Bild von einem gedruckten Papier zu erhalten, das während der Operation an einem Rade befestigt und in der schnellsten Umdrehung befindlich war.

Aus diesem Versuche schloss ich, dass es möglich wäre Bilder von allen bewegten Gegenständen zu erhalten, auch wenn sie in noch so schneller Bewegung sind, wenn wir die Mittel haben, sie durch einen starken electrischen Blitz hinreichend zu beleuchten. Es wäre demnach nöthig, kräftigere electrische Entladungen, als die gewöhnlichen, zu erhalten, damit dadurch das ganze Zimmer lebhaft erleuchtet werde. Die Photographie würde dann das Uebrige thun, um den bewegten Gegenstand aufzunehmen.

Ich werde jetzt genau das Verfahren beschreiben, nach welchem ich die zu obigem Versuche gebrauchten Platten vorbereitete. Ich zweifle nicht, dass durch die Bemühungen der vielen tüchtigen Photographen noch viel grössere Empfindlichkeit erreicht werden wird; und es ist klar, dass eine vermehrte Empfindlichkeit eben so nützlich sein würde, als eine intensivere electrische Entladung.

Die Art und Weise der Vorbereitung der Platten ist folgende.

1. Der flüssigste Theil des Eiweisses wird mit einer gleichen Menge Wasser gemischt. Es wird ganz eben auf ein

Glasplatte ausgebreitet, und am Feuer getrocknet. Es kann eine stärkere Wärme angewandt werden, ohne dass die Platte darunter leidet. Der Ueberzug des getrockneten Eiweisses muss gleichförmig und beinahe unsichtbar sein.

2. Zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird eine beträchtliche Menge Alkohol hinzugesetzt, so dass eine Unze der Mischung drei Gran des Salzes enthält. Ich habe verschiedene Verhältnisse versucht, von einem bis zu sechs Gran, aber drei Gran bewährten sich am besten.

3. Die Platte wird in diese Auflösung eingetaucht, und dann freiwillig trocknen gelassen. Auf der Platte werden schwache prismatische Farben sichtbar. Das salpetersaure Silberoxyd scheint mit dem Eiweiss eine wirkliche chemische Verbindung zu bilden, die es härter und in Flüssigkeiten, welche es vorher lösten, unlöslich macht.

4. Das überschüssige salpetersaure Silberoxyd wird mit destillirtem Wasser abgewaschen, und die Platte nochmals wie zuerst mit Eiweiss überzogen. Beim Trocknen ist aber eine zu starke Hitze zu vermeiden, da sich sonst das Silbersalz zersetzen würde. Ich habe diese zweite Behandlung zu umgehen versucht, da sie nicht so leicht als wie beim ersten Mal eine vollkommen gleichförmige Decke von Eiweiss giebt; allein da die erhaltenen Resultate unbefriedigend waren, so halte ich diese nochmalige Behandlung für nöthig.

5. Einer wässrigen Lösung von Eisenjodür wird zuerst ein gleiches Volumen Essigsäure und dann zehn Volumen Alkohol zugesetzt. Die Mischung wird zwei oder drei Tage hingestellt. Nach dieser Zeit hat sich die Farbe verändert; der Geruch der Essigsäure und des Alkohols ist verschwunden, und die Flüssigkeit hat einen eigenthümlichen aber angenehm weinigen Geruch angenommen. In diesem Zustande ziehe ich es vor, die Flüssigkeit anzuwenden.

6. In dieses so veränderte Jodür wird die Platte einige Sekunden eingetaucht. Alle diese Operationen können bei mässigem Tageslicht gemacht werden, aber nur nicht in direktem Sonnenlicht.

7. Es wird eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gemacht, welche ohngefähr 70 Gran auf eine Unze Wasser enthält. Zu drei Theilen derselben werden zwei Theile Essigsäure

gesetzt. Wird dann die vorbereitete Platte schnell ein oder zweimal in diese Auflösung eingetaucht, so erlangt sie einen sehr hohen Grad von Empfindlichkeit, und muss unverzüglich in die Camera gebracht werden.

8. Wird die Platte aus der Camera gewonnen, um das Bild zum Vorschein zu bringen, so taucht man sie in eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, welche aus einem Theil gesättigter Lösung und zwei oder drei Theilen Wasser besteht. Das Bild erscheint sehr schnell.

9. Die mit Wasser gewaschne Platte wird nun in eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron getaucht, welche in ohngefähr einer Minute das Bild ausserordentlich glänzend macht, indem eine Art von Schleier entfernt wird.

10. Die Platte wird dann mit destillirtem Wasser gewaschen und der Versuch ist beendet. Um aber das Bild zu schützen, ist es gut, dasselbe nochmals mit Eiweiss oder mit Firniss zu überziehen.

Diese vielleicht lang erscheinenden Operationen lassen sich nach einiger Uebung in sehr kurzer Zeit ausführen.

In dem so eben beschriebenen Verfahren glaube ich die bereits festgestellten und bewährten Erfahrungen in innigen Zusammenhang gebracht zu haben; so die photographische Eigenschaft des Eisenjodürs, welche von Dr. Woods und Parsonstom in Irland, und die des schwefelsauren Eisenoxyduls, welche von Robert Hunt erkannt wurde. In der richtigen Anwendung der Verhältnisse und in der Art der Ausführung liegt die Schwierigkeit der Operationen. Sobald andere Verhältnisse oder Manipulationen, wenn sie auch nicht sehr von den obigen unterschieden sind, angewandt werden, so wird man nicht nur nicht die höchste, wünschenswerthe Empfindlichkeit erreichen, sondern kaum ein photographisches Resultat erreichen.

Die nach obigem Verfahren erhaltenen Bilder sind bei durchfallendem Lichte negativ und bei reflectirtem Lichte positiv. Wegen dieser Doppelnatur, zugleich positiv und negativ zu sein, bezeichne ich diese Bilder als *Amphitype.* Dieselbe Eigenthümlichkeit zeigen auch die Bilder, welche nach dem Verfahren mit Collodium erhalten werden. Die ersteren amphitypen Bilder unterscheiden sich von den mit Collodium erhaltenen besonders durch die grosse Härte des Ueberzuges und durch die

dauerhafte Fixirung des Bildes, so dass dieses bei der letzten Waschung No. 10 mit Baumwolle und Wasser ohne irgend eine Beschädigung stark gerieben werden kann, das Bild erlangt sogar dadurch wegen gänzlicher Entfernung von Staubtheilchen und andern Verunreinigungen grössere Lebhaftigkeit und vermehrten Glanz. Ein daguerreotypisches Bild würde vor der vollständigen Fixirung durch ein so rohes Verfahren gänzlich zerstört werden.

Bei der Betrachtung der amphitypen Bilder fällt zuerst die viel grössere Sichtbarkeit des positiven Bildes als die des negativen auf. Beide stehen in dem Verhältniss von 10 zu 1. Ja es kommen nicht selten Platten vor, wo das Bild bei durchfallendem Lichte fast unsichtbar, aber bei reflectirtem Licht in seinen Einzelnheiten vollkommen sichtbar ist.

Das zweimalige Ueberziehen der Platte mit Eiweiss, wie es in No. 4 beschrieben ist, geschieht hauptsächlich, um ein gut entwickeltes positives Bild zu erhalten; es ist demnach von ausserordentlicher Wichtigkeit, dass wir durch geringe Abänderung in den relativen Verhältnissen der angewandten chemischen Substanzen nach Belieben zuletzt entweder ein ganz negatives oder fast ganz positives Bild hervorzubringen vermögen. Wenn der Versuch mit dem rotirenden Rade gemacht wird, so muss das letztere Verfahren angewendet werden, da das durchgehende oder negative Bild nicht stark genug ist um sichtbar zu sein, wenn nicht das dasselbe hervorbringende elektrische Licht ein ausserordentlich glänzendes ist.

Ich erwähne noch einer Eigenthümlichkeit dieser Bilder, welche mir den Namen Amphitype oder mit einem andern Worte Doppel-Bilder zu rechtfertigen scheint. Bisher glaubte ich, dass die Eintheilung der photographischen Bilder in positive und negative vollständig und genau sei, und dass die Bilder entweder von der einen oder anderen Art sein müssten. Aber eine dritte Art von Bild von neuer unerwarteter Natur beobachten wir an den amphitypen Platten. Ich erinnere zuerst an die Haupteigenschaft des Bildes, dass es bei durchgehendem Lichte negativ und bei reflectirtem positiv erscheint. Verändern wir indessen die Neigung der Platten und halten wir sie in verschiedenes Licht, so werden wir bald eine Lage entdecken, in welcher das Bild bei durchfallendem Lichte noch positiv ist. Das Eigen-

thümliche dabei ist, dass an diesem neuen Bilde (welches ich transmittirtes, positives nenne) die hellsten Gegenstände (nämlich diejenigen, welche in der Wirklichkeit hell sind, und die so in reflectirtem positiv erscheinen) gänzlich fehlen. An den Stellen, wo jene gesehen werden sollten, finden sich Lücken, durch welche die dahinter befindlichen Gegenstände gesehen werden. Wenn diese Eigenthümlichkeit in allen den Lagen, in welchen die Platte ein positives Bild giebt, auftreten würde, so würde ich mich mit der Erklärung begnügen, dass die zu grosse Helle der Objecte die photographische Wirkung zerstört habe, welche sie anfangs hervorbrachte. Da diese Wirkung sich aber beim transmittirten und nicht beim reflectirten positiven zeigt, so vermag ich nicht darüber Aufschluss zu ertheilen.

Der schöne Versuch mit dem drehenden Rade verlangt zu seinem Gelingen, dass das anzuwendende Eisenjodür eine besondere Beschaffenheit hat. Dieser Körper bietet Abänderungen und Unregelmässigkeiten bei seiner Wirkung dar, welche grossen Einfluss auf das Resultat ausüben. Diejenigen Photographen, welche das Experiment wiederholen, werden wohl thun, wenn sie ihr Hauptaugenmerk besonders hierauf lenken. Im Winter ist es auch nöthig, die Platten vor dem Einsetzen in die Camera etwas zu erwärmen.

Werden die Platten des mit Eiweiss überzogenen Glases mit verschiedenen chemischen Auflösungen behandelt, so werden die schönsten Newton'schen Farben, oder „Farben der dünnen Platten" hervorgebracht. Es ereignet sich öfters, dass die Landschaften und Gemälde, welche in der Camera erhalten werden, lebhafte, wiewohl unregelmässige Farben darbieten. Diese sind nicht mit der Natur conform, und sind daher nutzlos; indessen fand ich an manchen Gemälden die Farbe des Himmels sehr übereinstimmend mit dem natürlichen Azurblau.

LV.

Ueber die Verbindungen des Uranoxydes mit Säuren.

Von

Aimé Girard.

(*Compt. rend. XXXIV, 22.*)

Bekanntlich giebt das schwefligsaure Uranoxydul mit durch schweflige Säure angesäuertem Wasser eine grüne Auflösung, welche an der Luft durch die Umwandlung des Uranoxyduls in Oxyd gelb wird. Ich untersuchte, ob bei dieser Reaction, zuerst die Säure oder die Base oxydirt werde, oder mit andern Worten, ob die schweflige Säure das Uranoxyd reduciren oder sich mit ihm verbinden könne.

Die schweflige Säure vereinigt sich leicht mit dem Uranoxyd und bildet eine ziemlich beständige Verbindung.

Wird ein Strom gut gewaschner, schwefliger Säure in Wasser geleitet, welches Uranoxydhydrat, nach dem Verfahren von Mitscherlich bereitet (U_2O_3, HO) suspendirt enthält, so wird das Oxyd gelöst und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Ueberlässt man diese Flüssigkeit dem freiwilligen Verdampfen, so scheidet sich ein Salz in kleinen, gelben, prismatischen Nadeln aus. Dieses Salz entwickelt in einer Röhre erhitzt, Wasser, schweflige Säure und hinterlässt Uranoxyd.

Zur Analyse dieses Salzes zersetzte ich es mit Salpetersäure, bis sich keine röthlichen Dämpfe mehr entwickelten; die so oxydirte schweflige Säure wurde mit Wasser verdünnt und mit salpetersaurem Baryt gefällt. Der schwefelsaure Baryt gab mir das Gewicht des Schwefels und so das der schwefligen Säure. Die filtrirte Flüssigkeit wurde dann mit Ammoniak gefällt, und das uransaure Salz durch Glühen zersetzt. Vier Analysen gaben mir im Mittel folgende Procente:

Uranoxyd 67,4. Schweflige Säure 16,6. Wasser 15,7.

Diese Zahlen entsprechen der Formel U_2O_3, $SO_2 + 4HO$, welche erfordert:

Uranoxyd 67,8. Schweflige Säure 16,9. Wasser 15,3.

Dieses Sulphit löst sich in einer alkoholischen oder wässrigen Auflösung von schwefliger Säure. Beim Kochen fällt es aus der Auflösung nieder. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, bei erhöhter Temperatur zersetzt es sich aber unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Leitet man einen Strom schwefliger Säure in Wasser, welches uransaures Ammoniak suspendirt enthält, so wird dieses gelöst, und die Flüssigkeit scheidet ein Gemisch zweier gelber Salze aus; das eine ist das neutrale Sulphit, das andere das körnige basisch schwefligsaure Salz, welches Berthier beim Kochen eines Uransalzes mit schwefligsaurem Ammoniak erhielt. Die flüssige, schweflige Säure löst das Uranoxydhydrat nicht und lässt es unverändert.

Die Zusammensetzung dieses Salzes (1 Aeq. Säure auf 1 Aeq. Base) scheint mir zu beweisen, dass das Uranoxyd, wie es Peligot gezeigt hat, sich als Oxydul verhält. In dieser Hinsicht, schien es mir interessant, das pyrophosphorsaure Uranoxyd zu bereiten, da sich ein Aequivalent Pyrophosphorsäure stets mit 2 Aequivalenten Base verbindet, wenn diese ein Protoxyd ist. Das Salz, was ich so erhielt $2(U_2O_3), PO_5$ hat genau die Zusammensetzung, welche man nach der Theorie von Peligot voraussehen konnte.

Wird eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron in eine Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd gegossen, so erhält man einen gelben voluminösen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Uranoxyd, welcher krystallinisch wird, vorzüglich bei Anwendung warmer Flüssigkeiten und der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löslich ist.

Zur Analyse dieses Salzes löste ich ein gewisses, bei 100° getrocknetes Gewicht desselben in Salpetersäure und kochte dieses mit einem bekannten Gewichte von Zinn, nach dem Verfahren von Alv. Reynoso. Alle Phosphorsäure blieb als unlösliches phosphorsaures Zinnoxyd, was mir das Gewicht der Phosphorsäure ergab. Ich fällte dann die filtrirte Flüssigkeit durch Ammoniak und glühte.

Vier Analysen gaben mir im Mittel folgende Procente:

Uranoxyd 79,9 Phosphorsäure 19,6,

welche, für das getrocknete Salz, der Formel $2(U_2O_3), PO_5$ entsprechen, die erfordert:

Uranoxyd 80,0. Phosphorsäure 20.

Wird dieses Salz im Luftbade getrocknet, so verliert es
l p. C., was 5 Aequivalenten entspricht. Seine wirkliche For-
el ist demnach:

$$2(U_2O_3, PO_5) + 5HO.$$

Dieses Salzes ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.
l löst sich in Salpetersäure; Alkalien fällen es aus dieser Lö-
ng. Wird es schnell gefällt, so ist es schön gelb und bildet
ter dem Mikroskop kleine körnige Krystalle. Der Luft über-
sen verwittert es und wird blassgelb.

Seine Löslichkeit im Ueberschuss des Fällungsmittels unter-
heidet es vom gewöhnlichen Phosphat. Man kann sogar die-
s Verhalten zur Unterscheidung eines Phosphates von einem
rophosphate benutzen. Wird in eine Auflösung ein Tropfen
ter sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Uranoxyd ge-
ssen, so wird sich ein gelber Niederschlag bilden, der beim
rophosphat wieder gelöst wird, beim gewöhnlichen Phosphat
er ungelöst bleibt.

LVI.

Ieber den Einfluss des Schwefels auf die Beschaffenheit des Gusseisens.

Von

Janoyer.

(*Annal. des Mines. T. XX,* 359.)

Es ist eine sehr verbreitete Ansicht, dass schwefelhaltige
senerze beim Ausschmelzen im Hohofen weisses Roheisen zu
ben geneigt sind und man schreibt diess der zu leichten
hmelzbarkeit des Eisens zu. Dass aber letztere nicht der
und davon sein könne, beweist — so meint der Verf. — die
zeugung des grauen Roheisens aus phosphorreichen, also sehr
icht schmelzbaren Erzen, wie z. B. die von Villebois (Ain)
ıd Tremblois (Haute-Sâone) sind. Er glaubt vielmehr, dass

dem Schwefel eine chemische und zwar entkohlende Einwirkung auf das Gusseisen beizumessen sei, indem sich Schwefelkohlenstoff bilde und dadurch einerseits Wärmeentziehung, andererseits Kohlenstoffverlust stattfinde. Der Verfasser hat diess durch eine Reihe von Versuchen zu beweisen unternommen, die, wenn sie auch nicht streng beweisen, was sie sollen, doch ein dankenswerther Beitrag zur Kenntniss des Hohofenprocesses sind.

Die Hohöfen von Orme, deren Vorsteher der Verfasser ist, verschmelzen zweierlei Eisensteine, von denen die eine Art schwefelfrei ist, während die andere ungefähr 6 p. C. Schwefelkies enthält. Der Ofen lieferte bei heissem und regelmässigem Gang weisses Roheisen, obwohl eine starke Portion Flussspath zu den Gichten gesetzt wurde und eine schwer schmelzbare steinige eisenfreie Schlacke fiel, die aus 34,5 p. C. $\dddot{Si}$ 18,00 $\dddot{\bar{A}l}$, 47,00 $\dot{C}a$ und $\dot{M}g$ und 0,13 S bestand. Bei Verminderung des Flussspaths in den Gichten änderte sich die Sache nicht und der Ofen gab bei sonst gaarem und heissen Gange weisses Roheisen. Man schrieb also die Ursache davon dem Schwefel zu. Um durch directe Versuche die Einwirkung des letztern auf Gusseisen zu ermitteln, wurde gutes graues Roheisen, welches 0,09 p. C. Schwefel enthielt mit 1 u. 2 p. C. reinen Schwefelkieses in einem bedeckten Tiegel geschmolzen. Als die Masse im Fluss war, zeigten sich beim Oeffnen des Tiegels weiss glänzende Kügelchen, die zwischen der Wand des Tiegels und dem Metallkönig hervordrangen in Berührung mit der Luft aber verschwanden. Diese Kügelchen hielt J. für Schwefelkohlenstoff. Das Eisen war trotz der langsamen Erkaltung des Tiegels weiss und unbearbeitbar, und enthielt weniger Schwefel, als es hätte enthalten müssen, und zwar fand sich in der mit 2% Schwefelkies vermischten Probe statt 1,06 nur 0,87 und in der mit 1% statt 0,53 nur 0,46 p. C. Schwefel. Als Gegenprobe schmolz der Verfasser Eisendraht mit Schwefelkies in denselben Verhältnissen und fand, dass hierbei weder aus der schmelzenden Masse Kügelchen entwichen, noch dass ein Verlust an Schwefel stattgefunden. Endlich machte er den Versuch im Tiegel mit dem schwefelfreien Erze, welches im Hohofen verschmolzen wurde, unter Zusatz von 1 und 2% Schwefelkies und erhielt [illegible]lls ein weisses Roheisen, das im Innern Höhlungen mit

gelben Krystallen von Schwefelkies ausgekleidet, enthielt. Dasselbe Erz ohne Zusatz von Schwefelkies lieferte im Tiegel vollkommen graues Eisen. Aber auch bei der Behandlung des schwefelhaltigen Erzes im Tiegel fand, wie im Hohofen, Verlust an Schwefel statt, der sich auf 0,10—0,12 p. C. belief.

Um die Grenze der Schmelzbarkeit der Schlacke zu ermitteln, wurden mehrere Versuche angestellt mit Thon und Flussspath und es ergab sich daraus, dass die Schlacke noch schmelzbar ist, wenn sie 36 p. C. $\dddot{Si}$, 10 p. C. $\dddot{Al}$ und 54 p. C. $\dot{Ca}$ enthält. In diesen Verhältnissen wurde nun der Eisenstein im Hohofen beschickt, um durch die grosse Menge Kalk die schädliche Einwirkung des Schwefels zu verhindern. Aber das Eisen blieb weiss.

Zwei Proben im Tiegel, 1) mit 50 p. C. vom angewandten Erze an Hohofenschlacke, eben so viel Flussspath und 2 p. C. Schwefelkies, 2) mit denselben Verhältnissen der Bestandtheile aber doppelt so viel Flussspath lieferten weisses Eisen mit 0,1242 p. C. im ersten und 0,069 p. C. Schwefel im zweiten Versuch. Die Schlacke von 1) war grau, glasig und gut geschmolzen, die von 2) gelblich, an manchen Punkten glänzend, zerfiel an feuchter Luft zu Pulver und enthielt sehr viel gebrannten Kalk; erstere bestand aus 40,07 p. C. $\dddot{Si}$, 15,00 p. C. $\dot{Fe}$ und $\dddot{Al}$, 43,75 p. C. $\dot{Ca}$ und 0,5 p. C. S, letztere enthielt Schwefelcalcium.

Aus allen diesen Versuchen schliesst nun der Verf., dass Schwefel das Eisen entkohle durch Entwicklung von Schwefelkohlenstoff und zugleich die dadurch hervorgerufene Temperaturerniedrigung. Er scheint stillschweigend die Voraussetzung zu machen, dass jedes weisse Roheisen weniger Kohlenstoff enthalte, als graues, während dieses für eine gewisse Art des weissen Eisens noch Streitfrage ist. Die noch durch keine Analyse der Hohofengase erwiesene Anwesenheit des Schwefelkohlenstoffs sucht er dadurch zu erklären, dass derselbe, schon bei Rothglühhitze gebildet, im Aufsteigen Eisenoxyd trifft, dieses unter Bildung von Kohlenoxyd in Fe S umwandelt und so den tiefer liegenden Schichten immer von Neuem Schwefeleisen zuführt. Der im Gestell gebildete Schwefelkohlenstoff dagegen wird durch

die Gebläseluft verbrannt und liefert $\ddot{\mathrm{C}}$ und $\ddot{\mathrm{S}}$, welche wiederum zur Bildung von FeS und CaS beitragen.

In einer Schlussanmerkung wird mitgetheilt, dass das Brennmaterial für die Hohöfen weit besser sei, wenn die Kohle vorher durch Schlämmen von dem Schwefelkies befreit wird, wie die Versuche mit Cooks von la Peronnière, verglichen mit denen von Chaney bei St. Etienne, beweisen. Erstere, welche ein besseres Eisen lieferten, bestanden aus 87,22 p. C. C, 12,5 p. C. Asche und 0,28 p. C. S, letztere aus 87,36 p. C. C, 12 p. C. Asche und 0,64 p. C. S.

LVII.

Ueber den heteromeren Isomorphismus.

Von

J. D. Dana.*)

(Ann. des Mines XX, 497).

Ich habe im *Americ. Journ. of Scienceand arts 1850, p. 220* verschiedene Betrachtungen über das Atomvolumen gewisser Gruppen isomorpher Mineralien mitgetheilt und hervorgehoben, dass die Beziehung viel deutlicher wird, wenn man das Atomvolumen durch die Gesammtsumme der Atome oder Molecule der Verbindung theilt. So theile ich das auf gewöhnliche Weise ermittelte Atomvolumen des $\dot{\mathrm{Fe}}$ durch 2, wodurch $Fe^{1/2}O^{1/2}$ entsteht, und das des $\dddot{\overline{\mathrm{Fe}}}$ durch 5, wodurch $Fe^{2/5}O^{3/5}$ entsteht.

Wenn man so verfährt, so sieht man, dass die Feldspathe fast dasselbe Atomvolum besitzen, oder dass es wenigstens eine Beziehung zwischen ihrem Atomvolum und ihrem Krystallsystem giebt. Das monometrische (?) System, wozu der Leucit gehört, hat das höchste Atomvolum, das monoklinische ein geringeres und das triklinische das kleinste. Diese Methode giebt namentlich sehr merkwürdige Resultate, wenn man Verbindungen

---

*) Aus einer schriftlichen Mittheilung an Herrn **Delesse**.

rgleicht, die aus ähnlichen Elementen, wie z. B. die Silicate, estehen. Die von Rammelsberg gelieferten Analysen der urmaline geben dafür ein Beispiel. Dieser Chemiker theilt ie Turmaline in 5 chemische Gruppen, denen folgende Formeln nd Atomvolumen zukommen:

	Formeln.	Berechn. Atomvolum.
I.	$\dot{R}_3(\dddot{Si}_2\dddot{\bar{B}}_2)+3\dddot{\bar{R}}(\dddot{Si}\dddot{\bar{B}})$	1808
II.	$\dot{R}_3(\dddot{Si}_2\dddot{\bar{B}}_2)+4\dddot{\bar{R}}(\dddot{Si}\dddot{\bar{B}})$	2217
III.	$\dot{R}_3(\dddot{Si}_2\dddot{\bar{B}}_2)+6\dddot{\bar{R}}(\dddot{Si}\dddot{\bar{B}})$	3013
IV.	$\dot{R}(\dddot{Si}\,\dddot{\bar{B}})+3\dddot{\bar{R}}(\dddot{Si}\dddot{\bar{B}})$	1464
V.	$\dot{R}(\dddot{Si}\,\dddot{\bar{B}})+4\dddot{\bar{R}}(\dddot{Si}\dddot{\bar{B}})$	1850

Er bemerkt, dass die Zahlen 1464, 1808, 1850, 2217, 013 unter einander im Verhältniss von 1 : 1,24 : 1,26 : 1,51 2,06 stehen, oder einfacher = 4 : 5 : 6 : 8. Aber wenn an die Atomvolumina Rammelsberg's durch die Atomenzahl der verschiedenen Elemente in jeder Gruppe der Turmaline dividirt, so erhält man die wirklichen Atomvolumina jeder eser Gruppen und diese sind unter einander gleich.

Formel.	Atomenanzahl.	Atomvolum.	Quotient.
I.*)	41	1808	44,1
II.	50	2217	44,34
III.	68	3013	44,31
IV.	33	1464	44,36
V.	42	1850	44,05

Diese Gleichheit ist in der That sehr merkwürdig und man uss ihr die Identität, welche die verschiedenen Turmalinkrystalle darbieten, mit Recht zuschreiben. Uebrigens stehen die hlen 33, 41, 42, 50, 68 unter einander in demselben Verhältniss, wie Rammelsberg's Zahlen 4, 5, 6, 8 oder 1 : 1,24 1,26 : 1,51 : 2,06.

*) Nach der ersten Formel enthält $\dot{R}_3$ 6 Atome, $\dddot{Si}_2$ 8, $3\dddot{\bar{R}}$ 15, $3\dddot{Si}$ 1, die erste Gruppe also zusammen 41.

LVIII.
Ueber die Krystallform des Zinks.

Von

G. Rose.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Als Krystallform des Zinkes ist von Nöggerath die Combination eines regulären sechsseitigen Prisma mit der geraden Endfläche und von Niklès das Pentagondodekaëder beobachtet, und Niklès hat daraus geschlossen, dass das Zink dimorph sei*), wie man diess schon von mehreren anderen Metallen weiss. Dass das Zink in sechsseitigen Prismen, also in Formen des 3- und 1-achsigen Systems krystallisire, davon konnte sich der Verf. durch den Augenschein überzeugen. Hr. Nöggerath hatte die Güte, ihm einen Theil der untersuchten Krystalle zu schicken, und später hatte er dergleichen auch durch die Herren Hasenklever in Aachen und Braun am Altenberg erhalten. Wenngleich bei allen diesen Krystallen gegen die Hauptachse geneigte Flächen nur so unvollkommen vorkommen, dass sie nicht bestimmt werden konnten, und die, wenn auch sehr wahrscheinliche Isomorphie des Zinkes mit den übrigen rhomboëdrischen Metallen daher mit Gewissheit nicht auszumachen war, so geht aus der Beobachtung von Nöggerath doch bestimmt hervor, dass die Krystalle zum 3- und 1-achsigen Krystallisationssystem gehören.

Ob nun aber das Zink auch in den Formen des regulären Systems und namentlich in Pentagondodekaëdern, wie Niklès behauptet, krystallisiren könne, ist dem Verf. durch eigene Beobachtung jetzt sehr unwahrscheinlich geworden. Er hatte sich nämlich mit der Bitte, Zinkkrystalle zu erhalten, an Hrn. Ober-Hütten-Inspector Mentzel in Königshütte in Ober-Schlesien gewandt, und auch bald darauf sowohl von ihm als auch von Hrn. Dr. Friedrich in Myslowitz dergleichen Krystalle zugeschickt erhalten. Hr. Mentzel hatte auch die Güte ihm mitzutheilen, wie diese Zinkkrystalle sich auf den Schlesischen Zink-

*) Vergl. die Monatsberichte von 1850, S. 263.

hütten bilden. Sie erzeugen sich hier gar nicht selten, und zwar stets, wenn die Muffeln, in denen die Zinkerze destillirt werden, nach dem Vorlageraum zu nicht dicht schliessen. Die aus den Muffeln entweichenden Zinkdämpfe oxydiren sich nun im Vorlageraum, das gebildete Zinkoxyd setzt sich zunächst an der Ausströmungsröhre ab, und bildet daselbst Röhren, die oft 5 bis 8 Zoll anwachsen, und an der innern Seite mit feinen Nadeln bedeckt sind. Verstopft sich nun die Mündung einer solchen Röhre, so dass kein Sauerstoff in dieselbe mehr zutreten kann, so setzt sich oft das Zink metallisch in der Röhre ab und krystallisirt bisweilen.

Die übersandten Krystalle hatten sich also durch Sublimation gebildet, und folglich auf eine andere Weise, wie die durch Nöggerath beschriebenen Zinkkrystalle, die in den Drusen der erstarrten Masse entstanden waren, und es konnte daher wohl möglich sein, dass so die Form der erstarrten Krystalle von der der letzteren verschieden wäre. Auch war ihr Aeusseres völlig abweichend, denn sie stellen gewöhnlich völlig runde Krystalle von der Grösse eines kleinen Stecknadelknopfes bis zu der einer Erbse dar, die gewöhnlich überall von einer grossen Menge meistens platter und stark metallisch glänzender Flächen bedeckt waren. Untersuchte man aber die Krystalle näher, so ergab sich, dass jeder Krystall von dem andern verschieden war; an eine Symmetrie der Flächen, einen Parallelismus der Kanten, eine Uebereinstimmung der Winkel war gar nicht zu denken. Die Krystalle verhielten sich vollkommen wie die Polyëder, die man erhält, wenn man kleine Stückchen Pyromorphit (Grünbleierz) vor dem Löthrohre schmilzt. Beim Erkalten bilden sich plötzlich unter schnell vorübergehendem Aufglühen der Masse eine grosse Menge von Flächen, in welchen ebenfalls gar keine Symmetrie vorhanden ist. Jeder dieser scheinbaren Krystalle ist also nichts anderes als ein Aggregat einer grossen Menge von Individuen, wahrscheinlich von eben so vielen als Flächen da sind, und es ist daher ganz unmöglich, daraus die Symmetrie des einfachen Krystalls und des Krystallisationssystems, zu welchem er gehört, herauszufinden. Die fünfeckige Form der Flächen kehrte aber sehr häufig wieder, daher man wohl auf den Gedanken kommen kann, diese Polyëder für Pentagondodecaëder zu halten. Da nun bis jetzt bei keinem Metalle

Pentagondodecaëder vorgekommen sind, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die angeblichen Pentagondodecaëder von Niklès auch keine Krystalle, sondern dergleichen kuglige Aggregate von Krystallen sind, zumal da sie ebenfalls wie die Schlesischen Zinkkrystalle durch Sublimation gewonnen worden, und die angebliche Pentagondodecaëderform und daraus abgeleitete Dimorphie des Zinkes ist daher so lange in Frage zu stellen, bis jene Form bestimmt erwiesen ist.

Ganz ähnlich wie das Zink verhält sich auch das Cadmium. Durch Destillation bedeckt sich der Hals der Retorte mit Tropfen, die beim Erkalten zu Polyëdern erstarren, bei denen sich ebenfalls keine Symmetrie entdecken lässt und die daher ebenfalls keine Individuen, sondern Aggregate von Individuen sind. Der Verf. erhielt dergleichen Polyëder von Cadmium von Herrn Mitscherlich schon längere Zeit vor den Zinkkrystallen, untersuchte sie, und kam schon damals zu dem Resultat, wohin ihn die Untersuchung der Zinkkrystalle geführt. Die Krystalle des Cadmiums unterscheiden sich aber von denen des Zinks dadurch, dass sie bald an der Luft ihren Glanz verlieren und matt werden.

Der Verf. verglich dann die beschriebenen Polyëder mit andern Körnern, die er schon vor vielen Jahren beschrieben hat*), die aber wirkliche Individuen sind, nämlich den Körnern, die in den Höhlungen des Pallas'schen Meteoreisens vorkommen. Wo dieselben nicht an dem Eisen festgesessen haben, sind sie im Allgemeinen vollkommen rund und sehr stark glasglänzend und enthalten gewöhnlich nur hin und wieder einzelne Flächen, die meistentheils runde Umrisse haben und seltner sich in Kanten schneiden. Unter einer grossen Menge von losen Körnern aus dieser Pallas'schen Eisenmasse, die sich in der hiesigen Königlichen Sammlung befinden, hatte der Verf. nur einen etwas vollständigen Krystall gefunden, der aber eine grosse Menge Flächen enthielt, mehr als sie bisher bei einem irdischen Olivin-Krystalle beobachtet waren. Wo sich aber auch nur einzelne Flächen finden, kann man vollständig bestimmen, welche Flächen es sind, da dieselben äusserst glatt und glänzend er-

*) Vergl. Poggendorff's Ann. von 1825 B. 4, S. 185.

scheinen und ihre Neigung gegen einander sich sehr genau messen lässt, und es ergiebt sich dann stets, dass auch diese Körner nur einem Individuum angehören. Der Verf. kennt gar keine Krystalle, die er mit diesen Olivinkörnern vergleichen könnte; sie sind aufgewachsen und an den freien Enden rund bis auf einzelne hier und da sich findende Flächen. Wahrscheinlich waren sie doch früher in derselben Lage, wie der auf der Kohle vor dem Löthrohr geschmolzene Pyromorphit. Warum bilden sich hier an der erstarrenden Masse verschiedene Flächen, die verschiedenen Individuen angehören, dort nur einem Individuum? Zuweilen sieht man auch bei den beschriebenen Polyëdern von Zink Stellen, die ganz rund sind, diese sind aber nie glänzend, sondern matt oder drusig durch eine zahllose Menge kleiner sich schneidender und unter der Lupe erkennbarer Flächen, so dass also auch diese runden Stellen eine mechanische Zusammensetzung beweisen.

LIX.

Ueber die Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit dem Zinkoxyde.

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Das Zinkoxyd bildet mit der Kohlensäure und dem Wasser eine weit grössere Menge von Verbindungen, als bei der Fällung der Auflösungen der neutralen Salze anderer Metalloxyde namentlich der Magnesia, des Bleioxyds, des Kupferoxyds, des Kobaltoxyds und des Nickeloxyds vermittelst kohlensauren Alkalis erzeugt werden. Bei diesen entstehen vorzugsweise nur wenige Verbindungen von neutralem kohlensauren Metalloxyd und Metalloxydhydrat, welche vermöge der Verwandtschaft, welche sie zu einander äussern, mit einer gewissen Hartnäckigkeit der ferneren Einwirkung des Wassers mehr oder weniger stark widerstehen; bei der Fällung des schwefelsauren Zinkoxyds aber vermittelst des kohlensauren Natrons erzeugen sich mannigfaltige

Verbindungen zwischen kohlensaurem Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat, die zum Theil schon beim Trocknen in der Zusammensetzung sich verändern, indem sie dadurch Kohlensäure verlieren, welche durch Wasser ausgetrieben wird.

Aus concentrirten Auflösungen gleicher Atomgewichte beider Salze fällt in der Kälte vorzugsweise die Verbindung $2\dot{Zn}\ddot{C}+3\dot{Zn}\dot{H}+\dot{H}$, welche aber schon beim Trocknen sich in $4\dot{Zn}\ddot{C}+7\dot{Zn}\dot{H}+\dot{H}$ verwandelt. Diese scheidet sich auch aus, wenn verdünntere Auflösungen mit einander vermischt werden. Aus sehr verdünnten Auflösungen in der Kälte, und auch aus concentrirten in der Kochhitze erhält man vorzugsweise den Niederschlag $\dot{Zn}\ddot{C}+2\dot{Zn}\dot{H}$ mit verschiedenen Mengen von Wasser vereinigt. Bei einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron erzeugen sich, je nachdem die Fällung in der Kälte, oder bei etwas erhöhter Temperatur geschieht, Verbindungen, die etwas mehr Kohlensäure enthalten; bei Bereitungen aber von sehr grossen Quantitäten scheint man immer, wenn man die Verhältnisse beobachtet, wie sie die Preussische Pharmacopoe vorschreibt, und eine nur etwas erhöhte Temperatur anwendet, einen Niederschlag von der einfachen Zusammensetzung $\dot{Zn}\ddot{C}+\dot{Zn}\dot{H}$ zu erhalten.

Wird das zweifach-kohlensaure Natron zur Fällung des schwefelsauren Zinkoxyds angewandt, so erhält man Verbindungen, die reicher an Kohlensäure sind. Sie dürfen jedoch im feuchten Zustande zum Trocknen nicht unter die Luftpumpe gebracht werden, weil dann viel Kohlensäure entweicht, und sich die Verbindungen $2\dot{Zn}\ddot{C}+3\dot{Zn}\dot{H}+\dot{H}$ bildet. Geschieht die Fällung bei einem Ueberschuss des Bicarbonats in der Kälte, so entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung $4\dot{Zn}\ddot{C}+5\dot{Zn}\dot{H}+\dot{H}$; wenn aber sehr grosse Mengen in Arbeit genommen werden, so fällt, selbst bei Anwendung einer etwas erhöhten Temperatur die Verbindung $2\dot{Zn}\ddot{C}+\dot{Zn}\dot{H}$. Wird bei einem Ueberschuss des Bicarbonats kalt gefällt, und der Niederschlag lange stehen gelassen, und nicht ausgewaschen, so enthält er die grösste Menge von Kohlensäure, und hat die Zusammensetzung $12\dot{Zn}\ddot{C}+3\dot{Zn}\dot{H}+5\dot{H}$. Bei 100° C. getrockne

rliert er keine Kohlensäure, sondern nur Wasser und wird
$\dot{Zn}\ddot{C} + \dot{Zn}\dot{H}$.

Die neutrale Verbindung des Zinkoxyds mit der Kohlen-
iure erhält man nur durch zweifach-kohlensaures Kali, dessen
ncentrirte Auflösung in der Kälte im Uebermaass mit der des
hwefelsauren Zinkoxyds vermischt werden muss. Man lässt
n Niederschlag längere Zeit hindurch stehen, bis er dicht
worden ist, und wäscht ihn dann mit einer Auflösung von
eifach-kohlensaurem Kali aus. Nach dem Pressen zwischen
iesspapier hat er die Zusammensetzung $2\dot{Zn}\ddot{C} + 3\dot{H}$. Durchs
swaschen mit kaltem Wasser verändert er sich nicht; im
trocknen Zustande ist er dann $4\dot{Zn}\ddot{C} + 5\dot{H}$. Bei 100° C.
trocknet verliert er keine Kohlensäure, und auch nicht die
nze Menge des Wassers; er ist dann $4\dot{Zn}\ddot{C} + \dot{H}$. Sehr
rkwürdig ist es, dass selbst einer Temperatur von 200° C.
gesetzt er keine Kohlensäure und nicht alles Wasser verliert.
ine Zusammensetzung ist dann $5\dot{Zn}\ddot{C} + \dot{H}$.

So fest halten die Verbindungen von kohlensaurem Zink-
yd mit Zinkoxydhydrat ihre Kohlensäure nicht gebunden. Sie
rlieren bei 200° C. ihre Kohlensäure und ihr Wasser voll-
mmen und hinterlassen dann reines Zinkoxyd. Es wird hier
e Kohlensäure durch das Wasser ausgetrieben, das selbst
nn bei 200° entweicht.

Wie das künstlich dargestellte neutrale kohlensaure Zink-
yd verhält sich auch das natürliche bei erhöhter Temperatur.
s behält wie jenes bei 200° seine Kohlensäure, die es langsam
i 300° verliert.

Während nun erst bei einer Temperatur von 300° die
ohlensäure aus dem neutralen kohlensauren Zinkoxyd ausge-
ieben werden kann, kann Wasser dieselbe aus dem gepulverten
inerale schon bei der Kochhitze desselben verjagen.

LX.

Chemische Untersuchung des Katapleiits, eines neuen Minerals von Lamö in Norwegen.

Von

Sjögren.

(Pogg. Annal. 1852. Ergänzungsb. III, 465.)

Das bezeichnete Mineral erhielt Sjögren von H. Weibye in Kragerö mit folgenden Notizen: es findet sich in grobkörnigem Syenit auf Lamanschere bei Brevig, stets von Mosandrit, Leukophan, Zirkon, Aegirin, Tritomit u. s. w. begleitet; Krystallsystem wahrscheinlich klinorhombisch. Spaltbarkeit vollkommen nach der basischen Fläche. Farbe hell gelbbraun, Strich isabellfarbig. Härte ungefähr = Feldspath. Spec. Gew. = 2,3. Schmilzt vor dem Löthrohre zu einem klaren Email, löst sich schwierig in Phosphorsalz, ertheilt der Kobaltsolution blaue Farbe. Gepulvert von Säuren ohne Gelatinirung zersetzbar.

In Bezug auf letztere Eigenschaft dagegen fand Sjögren, dass das Mineral mit Salzsäure gelatinirt und dass das spec. Gew. = 2,79—2,81 war. Die qualitative Analyse ergab als Bestandtheile Kieselsäure, Natron, Kalk, Tonerde, Eisenoxydul, Spuren von Mangan, Talkerde und Kali, und *eine der Zirkonerde gleichende Erde*. Die quantitative Analyse lieferte:

	1.	Sauerstoffgehalt.		2.	Sauerstoffgehalt.		Atomverhältniss.
$\dddot{\mathrm{Si}}$	46,83		24,31	46,52		24,15	6
$\dddot{\bar{\mathrm{Zr}}}$	29,81	7,85	8,06	29,33	7,72	8,06	2
$\dddot{\bar{\mathrm{Al}}}$	0,45	0,21		1,40	0,65		
$\dot{\mathrm{Na}}$	10,83	2,77		10,06	2,58		
$\dot{\mathrm{Ca}}$	3,61	1,02	3,92	4,66	1,33	3,92	1
$\dot{\mathrm{Fe}}$	0,63	0,13		0,49	0,11		
$\dot{\mathrm{H}}$	8,86	—	7,88	9,05	—	7,88	2
	101,02			101,51.			

No. 1 war durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt, No. 2 durch kohlensaures Kali-Natron.

Nimmt man das Atomgewicht der in den obigen Analysen als irkonerde bezeichneten Substanz = 1139,456, so ergiebt sich ie Formel:

$$3\left.\begin{matrix}\dot{Ca}\\ \dot{Na}\\ \dot{Fe}\end{matrix}\right\}\dddot{Si} + \begin{matrix}\dddot{Zr}_2\\ \dddot{Al}_2\end{matrix}\dddot{Si}_3 + 6\dot{H}$$

onach die procentische Zusammensetzung wird:

$\dddot{Si}$	6	Atome	45,68
$\dddot{Z}$	2	„	30,03
$\dot{Na}$	3	„	15,50
$\dot{H}$	6	„	8,89.

Indessen weichen die Eigenschaften der im Katapleiit vor-mmenden Erde in mehreren Punkten wesentlich von denen r Zirkonerde ab und es muss daher spätern Untersuchungen r Entscheidung darüber vorbehalten bleiben. Die Abweichungen d nun folgende:

1. Die Erde im Katapleiit hat ein spec. Gew. = 5,5 (das r Zirkonerde ist 4,3).

2. Sie wird durch Kaliumeisencyanür gefällt, die Zirkonerde ich H. Rose auch, nach Berzelius nicht.

3. Sie wird von Oxalsäure im Ueberschuss leicht gelöst, ildet auch mit oxalsaurem Ammoniak ein leicht lösliches Doppel-lz, eine saure Lösung derselben wird weder durch Oxalsäure och deren Ammoniaksalz gefällt. Dieses Verhalten gegen Oxal-ure namentlich ist von dem der Zirkonerde sehr abweichend.

LXI.
Ueber die direkte Darstellung der Wasserstoffsäuren vermittelst poröser Körper.

Von

B. Corenwinder.

(*Annal. de chim. et de phys. XXXIV, 77.*)

Als Döbereiner die merkwürdige Eigenschaft des feinvertheilten Platins, chemische Wirkungen hervorzurufen, kennen lehrte, war es leicht voraus zu sehen, dass diese Thatsache der Keim zahlreicher interessanter Entdeckungen werden würde.

So benutzte Kuhlmann das fein vertheilte Platin oder den Platinschwamm, um merkwürdige Reactionen hervorzurufen, durch welche er auf genügende Weise die Salpeterbildung erklären konnte. Er bewies die Bildung der Salpetersäure aus Sauerstoff und Ammoniak, und die des Ammoniaks aus Wasserstoff und salpetrigsauren Verbindungen.

In dieser Abhandlung werde ich die Resultate einiger neuen Versuche mit porösen Körpern kennen lehren. Durch die Mitwirkung der letztern ist es mir gelungen, den Wasserstoff mit verschiedenen Metalloiden zu verbinden, wie mit Jod, Brom, Schwefel und Selen, welche nicht mit ihm durch die alleinige Wirkung der Wärme verbunden werden können. Wenn es die Umstände gestatteten, bediente ich mich des Platinschwammes; in dem Falle, wo dieser Körper durch die Berührung mit Metalloiden hätte angegriffen werden können, ersetzte ich den Platinschwamm durch Bimsteinstücken.

Auf diese Weise habe ich direkt folgende mineralische Wasserstoffsäuren darstellen können:

Mit den Platinschwamm, die
Jodwasserstoffsäure
Bromwasserstoffsäure.

Mit Bimstein, die
Schwefelwasserstoffsäure
Selenwasserstoffsäure.

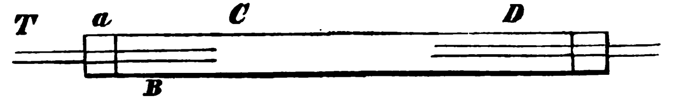
Ich habe mit diesen Mitteln noch viele Versuche gemacht; die Resultate sind aber weder hinreichend interessant, noch zu unerwartet, als dass ich sie hier erwähnen sollte. Ich führe jedoch die Thatsache an, dass der Phosphor und der Wasserstoff keine Wirkung auf einander äussern, wenn sie durch eine mit Bimstein gefüllte, allmählich bis zum Rothglühen erhitzte Röhre geleitet werden.

Kuhlmann hat vor einigen Jahren nachgewiesen, dass der Stickstoff und Wasserstoff unter dem Einflusse poröser Körper durchaus nicht verbunden werden. Wir finden hier demnach eine neue Analogie zwischen dem Stickstoff und dem Phosphor in ihren Beziehungen zu andern Körpern.

Jodwasserstoffsäure.

Bisher sind Jod und Wasserstoff nicht direkt verbunden worden, selbst wenn beide Körper gleichzeitig durch eine bis zum Glühen erhitzte Röhre geleitet wurden. Lässt man aber Joddampf vom Platinschwamm absorbiren, und setzt man diesen Schwamm in einer mässig erwärmten Glasröhre einem Strome trocknen Wasserstoffgases aus, so bilden sich augenblicklich dicke Dämpfe von Jodwasserstoffsäure, vermischt mit überschüssigem Wasserstoffgas.

Bei diesem Verfahren ist die Einwirkung sehr beschränkt, und ein grosser Theil Jod wird unverbunden vom Wasserstoff fortgerissen. Es ist besser, den Joddampf allmählich mit dem Platinschwamm in Berührung zu bringen; ich benutzte deswegen folgende Anordnung des Apparates:



Es ist gut bei C ein Diaphragma anzubringen, um das Jod nur im günstigen Momente zu verflüchtigen.

Durch die Röhre T, welche ohngefähr einen Decimeter in die Hauptröhre hineinreicht, leite ich langsam einen Strom gewaschenes und getrocknetes Wasserstoffgas. Von A bis B liegt Asbest; von B bis C befindet sich Jod, von C bis D frisch geglühter Platinschwamm.

Wenn der Apparat mit Wasserstoffgas gefüllt ist, erhitze ich das Platin auf 3 bis 400 Grad und bewirke dann eine sehr langsame Entwickelung von Joddampf, damit er nicht der Verbindung entgeht.

An diesen Apparat kann ein etwas Schwefelkohlenstoff enthaltendes Proberöhrchen (éprouvette) angepasst werden, welches das Jod zurückhält; alsdann folgen ein oder zwei destillirtes Wasser enthaltende Flaschen, um die gebildete Jodwasserstoffsäure zu absorbiren. In kurzer Zeit erhält man eine Auflösung, welche von der geringen Menge von übergerissenem Schwefelkohlenstoff durch Erhitzen bis zum Sieden befreit wird. Die so erhaltene Säure ist vollkommen rein, wie ich mich durch alle nöthigen Reactionen versichert habe.

Bromwasserstoffsäure.

Bekanntlich hat Balard das Brom- und das Wasserstoffgas direkt vereinigt, indem er beide Körper in eine bis zum Rothglühen erhitzte Porcellanröhre leitete. Unter diesen Verhältnissen ist die Einwirkung nothwendiger Weise beschränkt; sie wurde bei Anwendung von Platinschwamm vollständig und ich bereitete in kurzer Zeit eine sehr reine Bromwasserstoffsäure.

Mein Apparat besteht in einer mit Platinschwamm angefüllten Glasröhre, an welche ich eine kleine Brom enthaltende Retorte und einen Gasentwickelungsapparat anfüge, der reinen und trocknen Wasserstoff liefert. Die Retorte wird in einem Wasserbade bei einer wenig erhöhten Temperatur erhalten, und die Röhre wird mässig erhitzt. Bei sorgfältiger Behandlung wird alles Brom in Bromwasserstoffsäure umgewandelt, welche im Wasser aufgefangen werden kann.

Schwefelwasserstoffsäure.

Wird Schwefeldampf und Wasserstoff durch ein mit Bimsteinstücken gefüllte und auf ohngefähr 400° erhitzte Röhre geleitet, so erzeugt sich eine reichliche Menge von Schwefelwasserstoff. Die Anordnung des Apparates ist eben so wie bei der Jodwasserstoffsäure. Der Schwefelwasserstoff kann in einer alkalischen Auflösung oder in ausgekochtem Wasser aufgefangen werden.

Selenwasserstoffsäure.

Die leichte Vereinigung des Schwefels mit dem Wasserstoff unter dem Einflusse von Bimstein, liess voraussehen, dass sie eben so bei Selen und Wasserstoff stattfinden würde. Nach dem nämlichen Verfahren, wie vorher, erhält man Selenwasserstoffsäure, welche durch alle ihre Eigenschaften leicht erkennbar ist.

Diese Versuche beweisen auf synthetische Weise die Zusammensetzung des Jodwasserstoffes, Bromwasserstoffes, Schwefelwasserstoffes und Selenwasserstoffes. Es gab zwar keinen Zweifel über die Natur der Elemente, welche diese Wasserstoffsäuren bilden, da die Analyse uns hinreichend darüber aufgeklärt hat; aber es ist klar, dass das Interesse der Wissenschaft wächst, wenn die Beweise vervielfältigt werden und die beiden Arten der Nachweisung, die Analyse und die Synthese zu den nämlichen Resultaten führen.

Der Gebrauch der porösen Körper bei chemischen Reactionen verdient der Aufmerksamkeit. Es liegt in diesen Körpern eine starke Kraft, welche wenige Kosten verursacht, und gestattet eine mässige Wärme anzuwenden, so dass sie vielleicht künftig in der Industrie Anwendung finden könnte.

LXII.

Ueber die Zusammensetzung der Gase, die sich aus den Coaköfen entwickeln.

Von

Ebelmen *).

(*Annal. des Mines.* 4. *S. Tom. XIX*, 134.)

Man pflegt bekanntlich die Steinkohlen besonders auf zweierlei Weise zu verkoaken, einmal nämlich in Meilern oder Haufen, zweitens in besondern Oefen. Die erstere Methode ist nur an

*) Eine kurze Notiz über diese Arbeit wurde bereits Bd. LII, 296 gegeben. D. Red.

Orten üblich, wo die Steinkohlen zu sehr geringen Preisen zu haben sind; sie erfordert Kohle in grossen Stücken, giebt nur leichte Coaks und hat beträchtliche Verluste im Gefolge.

Die Verkoakung in Oefen geht regelmässiger und sparsamer von Statten als die in Meilern. Man bedient sich derselben in Seraing zur Darstellung der für den Hohofenbetrieb erforderlichen Coaks. Ich hatte im September 1848 Gelegenheit, diese Verkohlung zu verfolgen und habe die dabei entweichenden Gase aufgefangen, um durch ihre Analyse Aufschluss über den Process während der Operation zu erlangen. Es war in der That zu untersuchen, ob die zur Verkohlung dienende Wärme durch die Verbrennung der Destillationsprodukte oder durch die Verbrennung eines Theils der schon gebildeten Coaks erzeugt werde, oder ob beide Wirkungen gleichzeitig auftreten; endlich ob der in den Oefen eintretende Sauerstoff sich in Kohlensäure oder in Kohlenoxyd umändert.

Die in Seraing angewendeten Oefen*) liefern ihr Gas durch einen Seitenabzug des Haupt-Schornsteins unter Dampfkessel, wo durch eingeführten Luftstrom eine Verbrennung der Gase bewerkstelligt werden kann.

Die angewendeten Kohlen gehören zur Klasse der fetten und harten, sie liefern schwach aufgeblähte Coaks, die aber für den Hohofenbetrieb vortrefflich sind. Sie bestehen durchschnittlich aus

78,00	p. C.	Kohlenstoff	als Coak
2,00	„	Asche	
20,00	„	flüchtige Bestandtheile	

und ähneln denen von Rochebelle bei Alais eben so in ihrer Zusammensetzung, wie in der Menge Coaks, welche sie geben.

Der Betrieb der Coaköfen in Seraing ist folgender: Man ladet in jeden Ofen auf einmal 3 Cub.-Meter Kohlengruss, welches man so gut als möglich über die Sohle in einer Schicht von ungefähr 0,^{m}33 Dicke ausbreitet. Hierauf schliesst man den mittleren oder die beiden seitlichen Schornsteine und die

*) Ihre Beschreibung haben wir hier übergangen, da dieselbe in dem bekannten Werke von Valerius über die Gewinnung des Gusseisens ausführlich gegeben und durch Zeichnung erläutert ist.
D. Red.

iden Thüren, ohne letztere zu verschmieren, und die Verkohng beginnt. Man kann drei Abschnitte derselben unterscheiden: dem ersten — ungefähr $^3/_4$ Stunden umfassend — findet ss Entwickelung von Wasserdämpfen statt; der zweite dauert gefähr $1^1/_2$ Stunden. Die Gase entzünden sich und brennen m Theil mit rother sehr russender Flamme, die Schornsteine d völlig geöffnet, die Thüren verschlossen. Im dritten Abhnitte brennen die Gase sehr gut ohne Rauch und mit weisser amme. Die Kohle erscheint auf eine Erstreckung von $0^m,8$ $0^m,10$ von der Oberfläche nach Innen glühend; dann verschmiert n die Thüren und lässt nur eine kleine Spalte in dem obern eile des Thonlutums offen. Der Schornstein bleibt ganz offen. nn die Flamme kleiner wird, verschliesst man nach und nach llständig die kleinen Spalten und wenn gar keine Flamme mehr scheint, wird der Schornstein geschlossen. Eine Verkoakung t Einschluss des Ladens und Ziehens dauert 22 bis 24 unden.

Es ist sehr wichtig, den Eintritt der Luft in den Ofen hörig zu regeln. Man hat beobachtet, dass die sehr fetten Kohlen ehr Luftzutritt erfordern, als die von Seraing und dass man nn die Oeffnungen für den Luftzutritt vergrössern müsse, sonst ürde die Verkohlung zu langsam vor sich gehen. Strömt zu el Luft ein, so erhält man viel Verlust und wenig dichte Coaks. ine sehr langsame Verkoakung, die statt 24 Stunden 48 dauern ürde, liefert sehr harte und dichte Coaks (Valerius).

Der mittlere Ertrag an Coaks in Seraing ist 160 p. C. dem 'olum und 67 p. C. dem Gewicht nach.

Ich habe die aus dem Schornstein der Coaksöfen entweihenden Gase in drei verschiedenen Abschnitten der Verkohlung erausgezogen. Ein rechtwinkliges Glasrohr reichte ungefähr $^m,25$ in den Schornstein, und stand durch ein langes Caoutheucrohr mit dem Rohr, welches die Gase aufnehmen sollte, i Verbindung. Dieses bestand aus einem ausgeblasenen Theile nd zwei an dessen beiden Enden angelötheten engen Glasöhren, und war an beiden Enden durch zwei Hähne verschliessar. Nachdem der Apparat mit Gas gefüllt war, wurden die eiden Röhren zugeschmolzen, um erst kurz vor der Analyse eöffnet zu werden. Die Analysen sind in dem Eudiometer von

Regnault und Reiset ausgeführt. Zuerst liess ich die $\ddot{C}$ durch $\dot{K}\dot{H}$ absorbiren, dann verpuffte ich mit Sauerstoff nach Hinzufügung eines kleinen Theils Knallgas. Hierauf wurde die Kohlensäure durch Kali weggeschafft und schliesslich eine Verpuffung mit Ueberschuss von Wasserstoff vorgenommen, um den absorbirten Sauerstoff zu ermitteln. Versuche mit Phosphor an jedem Gase zeigten, dass kein freier Sauerstoff vorhanden sei.

Die Resultate sind:

	1. Nach 2 Stunden.	2. Nach 7½ St.	3. Nach 14 St.	4. Mittel.
$\ddot{C}$	10,13	9,60	13,06	10,93
C_2H_4	1,44	1,66	0,40	1,17
H	6,28	3,67	1,10	3,68
$\dot{C}$	4,17	3,91	2,19	3,42
N	77,98	81,16	83,25	80,80
Sauerstoff a. 100 Vol. Stickstoff	15,7	14,2	17,0	15,6

1. Gas; zwei Stunden nach dem Anzünden an einem der Seitenschornsteine aufgefangen. Rauch schwarz und dick, Flamme röthlich in Zwischenräumen erscheinend.

2. Gas; 7½ Stunde nach der Ladung genommen, Flamme glänzend, noch etwas röthlich, kein Rauch mehr.

3. Gas; nach 14 Stunden Destillation entnommen, helle, wenig umfangreiche Flamme; die Verkohlung scheint ihrem Ende nahe zu sein.

Prüfen wir jetzt, ob wir aus den Resultaten der Analyse etwas über die Art erfahren, wie die Verkohlung vor sich geht. Wir haben angenommen, dass die Steinkohle aus

4,85 H
89,27 C
4,47 O und N
1,41 Asche

bestand. Die Verkoakung in Oefen giebt nur 67 p. C. Coaks. Die theils durch die Destillation, theils durch die Verbrennung entwichenen Stoffe enthalten also folgende Bestandtheile

4,85 H
23,68 C
4,47 O und N.

Demnach wäre das Verhältniss von C : H = 1 : 0,205 dem Gewichte nach. Betrachten wir im Gegentheil die mittlere

Zusammensetzung der Gase, so findet man das Verhältniss von C : H = 7,76 : 6,02 dem Volum und 1 : 0,064 dem Gewichte nach. Man kann also hieraus den Schluss machen: *dass mehr als $^2/_3$ des in der Kohle enthaltenen Wasserstoffs während der Verkohlung verbrannt sind.*

Wir haben in der That bisher auf den Kohlenstoff und Wasserstoff der condensirbaren Destillationsproducte, z. B. des Theers, noch keine Rücksicht genommen. Aber die Menge dieser Producte ist von keiner Erheblichkeit wegen der hohen Temperatur, welche fast während der ganzen Dauer der Verkohlung die einschliessenden Mauern besitzen. Nur im Beginn der Operation sieht man sie in merkbarer Menge entweichen. Gleichfalls der hohen Temperatur der Mauer verdankt man das unbedeutende Auftreten des Kohlenwasserstoffs im Verhältniss zum Wasserstoff und Kohlenoxyd.

Die Verbrennung eines grossen Theils des in der Kohle enthaltenen Wasserstoffs ist nicht minder erwiesen durch den Vergleich der Menge des in den Gasen enthaltenen Sauerstoffs mit der in ihnen enthaltenen Quantität Stickstoff. Die Menge des gebundenen Sauerstoffs beträgt 15,63 auf 100 Stickstoff, während sie 26,26 betragen sollte, wenn aller atmosphärischer Stickstoff sich in den permanenten Gasen wieder finden müsste. Die Differenz 10,63 zeigt den Sauerstoff an, welcher zur Verbrennung des Wasserstoffs gedient hat. Also $^2/_5$ des atmosphärischen Sauerstoffs sind im Ofen in Wasser umgewandelt. (Hierbei ist die geringe Menge des in der Kohle enthaltenen Sauerstoffs unberücksichtigt gelassen.)

Aus dem Vergleiche des Stickstoffs mit dem Kohlenstoff in den untersuchten Gasen kann man auch das Volum Luft ermitteln, welches zur Verkohlung nöthig ist. Das Verhältniss zwischen der Volumen des N und C ist = 80,8 : 7,76, dem Gewichte nach 80,8 : 6,65 = 12,1 : 1. Da die atmosphärische Luft 77 Gewichtsprocente Stickstoff enthält, so findet man das Gewichtsverhältniss der Luft zu dem in den Gasen enthaltenen Kohlenstoffgewicht = 15,8 : 1. Da nun die durch die Gase entführte Menge C 23,68 p. C. vom Gewicht der Kohle beträgt, so verhält sich das Gewicht der zur Verkoakung gebrauchten Luft zum Gewicht der Kohle = 3,75 : 1. Man hat also 2^C.M.^,88 Luft für jedes Kilo Kohle gebraucht; bei einer Ver-

kohlungsdauer von 20 Stunden erhält demnach der Coakofen durchschnittlich 6C. M.,60 Luft in der Minute, d. h. ungefähr $^2/_3$ von der Menge, welche ein Holzkohlen-Hohofen erhält, der in 24 Stunden 2000 Kilogr. Gusseisen liefert.

Nun können wir auch den Wärme-Werth der gasigen Destillationsproducte ermitteln. Die bei den Coaköfen verloren gehende Wärme besteht 1. aus der merkbaren Wärme, welche die Gase aus dem Ofen mitbringen, 2. aus der, welche sie durch Verbindung mit neuen Mengen Sauerstoff entwickeln könnten. Die letztere zu ermitteln ist leicht. Nach Dulong entwickelt jedes Liter H und $\dot{C}$ 3,13 Wärmeeinheiten, wenn es sich mit $^1/_2$ Liter Sauerstoff verbindet. C_2H_4 entwickelt 9,587 Einheiten. Die Gase des Coakofens werden also im Mittel jür jedes Liter 0,334 Wärmeeinheiten entwickeln, indem sie 0,0589 Liter Sauerstoff absorbiren. Da die ganze während der Verkoakung zutretende Luftmenge 7922 Cub.-M. beträgt und jedes Liter Gas 1,02 Liter Luft entspricht, so beträgt also die Gesammtmenge der Gase 7767 Cub.-M. und diese werden bei der Verbrennung 2594178 Wärmeeinheiten entwickeln. Diese Wärmequantität ist aber offenbar nur ein Bruchtheil der ganzen verlornen Wärme. Denn die Kohle verliert bei der Verkoakung 33 p. C. ihres Gewichts, bestehend aus 5,85 H, 23,6 C, 4,47 O. Nehmen wir den Stickstoff zu 1,5 p. C. in der Kohle an, so beträgt der zur nöthigen Oxydation des H und C erforderliche Sauerstoff 101,95 und nach Abzug von 2,97 in der Kohle enthaltenen Sauerstoffs 98,98. Das Aequivalent an Kohle der 33 p. C. brennbarer Stoffe ist 37,12. Setzt man als Wärmeentwickelungsvermögen des reinen C 8080, so findet man nach dem Welter'schen Gesetz für die einem Kilogr. Steinkohle entsprechende Wärmemenge 3000 Einheiten, also für 2750 Kilogr. 8250000 Einheiten. Davon ist aber ein Theil abzuziehen, welcher zur Erhitzung des Coaks bis zu einer hinlänglich hohen Temperatur verwendet wurde. Nehmen wir als solche 1000° an und die spec. Wärme der Coaks — 0,2 (Regnault), so werden die 1842 Kilo (67 p. C. von 2750 Kilo) 368400 Einheiten brauchen, d. h. $4^1/_2$ p. C. der Gesammtmenge, man behält also 7881600 Einheiten übrig.

Man sieht also, dass zur möglichsten Benutzung der Wärmemenge man die Heizapparate an den Coaksöfen so nahe als möglich anbringen muss, damit die $^2/_3$ merkbarer Wärme benutzt

ırden und die Temperatur der Gase noch hoch genug sei, um e angemessen verbrennen zu können. In Seraing hat man hr befriedigende Resultate erhalten, denn 8 Coaksöfen speisen nen Kessel für 80 Pferdekraft.

Die 7881600 Wärmeeinheiten, welche die in 24 Stunden aus n Destillationsproducten entwickelte Wärme darstellen, sind gefähr gleich 985 Kilo guter Steinkohle oder gleich 41 Kilo r die Stunde, d. h. 4,1 Kilo für 1 Pferdekraft und 1 Stunde.

Directe Versuche in Seraing erwiesen, dass man durch die rloren gehende Wärme ungefähr 146 Kilo Wasser in der Stunde i der mittleren Tension von 2 Atm. 76 verdampfen konnte.

Da die aus dem Ofen entweichenden Gase einen Ueberhuss brennbarer Körper und sehr hohe Temperatur besitzen, lassen sie sich bei ihrem Austritt leicht durch eine angemesne Menge zugemischter Luft völlig verbrennen. In den geöhnlichen Heerden der Dampfkessel beträgt die Menge der einetenden Luft oft das Doppelte und Dreifache von der zur Verrennung des Brennstoffs nöthigen, denn die Gase enthalten oft oppelt so viel Sauerstoff als Kohlensäure, wie es Combes*) urch zahlreiche Analysen dargethan hat. Dieser grosse Ueberchuss an Luft muss offenbar einen beträchtlichen Verlust am ahren Nutzen des Brennmaterials verursachen, weil er mit oher Temperatur aus dem Schornstein entweicht. Es würde aher vortheilhafter sein, die Steinkohlen in einem geschlossenen aume zu verbrennen, welcher zu einer hohen Temperatur eritzt ist und die Verbrennungsproducte durch eine Reihe von effnungen in die Heiz-Canäle des Dampfkessels schickt. Wenn er Raum und Gewölbe einmal erhitzt sind, würde die ganze erbrennungswärme durch die Gase fortgeführt, die nur wenig der gar keinen freien Sauerstoff enthielten. Dabei würde man ı gleicher Zeit die Bildung von Rauch vermindern und selbst anz verhüten können.

Vergleicht man die Verkoakung mit der Holzverkohlung in leilern, so geschehen beide durch die Einführung einer begrenzten lenge Luft zu dem zu verkohlenden Brennstoff. In den Coaksıfen verbrennen die Destillationsproducte grossentheils durch den

*) *Ann. des Mines 4. Ser. Tom. XI.*

Sauerstoff der Luft und entwickeln so die zur Verkohlung nöthige Wärme. Bei der Holzverkohlung in Meilern ist es dagegen ein Theil der schon gebildeten Kohle, welche verbrennt, und die Destillationsproducte des Holzes entweichen unverändert, wenn nicht ganz doch wenigstens zum grössten Theil.*) Die Ursache davon ist leicht anzugeben. Die Coaks nämlich sind schwerer verbrennlich als die Kohlenwasserstoffe, die bei der Destillation der Steinkohle entweichen. Dagegen sind die Destillationsproducte des Holzes, die sehr mit Wasserdämpfen und Kohlensäure beladen sind, schwerer verbrennlich als die Holzkohle. Letztere brennt an der Luft schon bei einer Temperatur von 230 – 240°, die Destillationsproducte aber verlangen fast Rothgluth, ehe sie sich mit Sauerstoff verbinden.

Aus den angeführten Thatsachen ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Die aus den Coaköfen entweichenden Gase enthalten einen Theil der brennbaren Stoffe, welcher vom Beginn bis Ende der Verkohlung fortdauernd abnimmt.

2. Mehr als $^2/_3$ des in der Steinkohle enthaltenen Wasserstoffs verbrennen während der Verkoakung. Gleichzeitig verbrennt ein Theil des Kohlenstoffs und zwar eine eben so grosse Menge als die bei der Destillation in geschlossenen Gefässen entweichenden flüchtigen Producte enthalten. $^2/_5$ des in den Ofen eintretenden atmosphärischen Sauerstoffs bilden Wasser, $^3/_5$ vereinigen sich mit Kohlenstoff.

3. Von der Wärme, welche die Gase der Coaksöfen enthalten, sind ungefähr $^2/_3$ im freien Zustande, und diese muss man so nahe als möglich bei den Oefen benutzen. Da die Gase zur Entzündung mit Luft eine ziemlich hohe Temperatur gebrauchen, so kann man sie nicht, wie die Gase anderer Hüttenöfen, weit fortführen und erst dann verbrennen.

4. Die zur Verkohlung der Steinkohle nöthige Wärme wird in den Oefen einerseits durch die Verbrennung eines Theils der Destillationsproducte erzeugt, andererseits durch die Verbrennung einer merklichen Menge Kohle. Letzteres ist der Hauptfehler

*) Vergl. *Ann. des Mines* 4. *Ser. Tom. III.*

oaksöfen und man muss darnach streben, in ihnen fast
so viel Coaks zu erhalten, als die Steinkohle in geschlos-
Gefässen giebt. Dass man diess erreichen könne, lässt
trächtliche Menge Wärme, welche die aus den Oefen ent-
nden Gase enthalten, vermuthen.

LXIII.

Notizen.

Analyse des Mineralwassers des Celestins in Vichy.

Von **Lefort.**

(*Journ. de Pharm. et Chim. T. XXVI,* 14.)

Zu Tage gekommen bei einer Bohrung nahe der alten Quelle Celestins. Temperatur 25° C. Spec. Gew. = **1,0068.**
Grammen enthielten

Gasen:

N	0,12 C. C.
O	0,025 „
$\ddot{C}$	0,519 „

festen Bestandtheilen:

serfreie kohlensaure Salze von	$\dot{Na}$	4,461 Grm.
	$\dot{K}$	Spuren
	$\dot{Ca}$	0,610
	$\dot{Mg}$	0,084
	$\dot{Sr}$	Spuren
	$\dot{Fe}$	0,031
	$\dot{Mn}$	Spuren
	$\dot{K}\dddot{S}$	0,078
	$\dot{Na}\dddot{S}$	0,178
	K Cl	Spuren
	Na Cl	0,667
	Kiesels. Natron	0,092
	Kiesels. Thonerde	0,017

Arsenik	Spuren.
Brom- u. Jodverbindungen der Alkalien	
Organische Materien	

---

2) *Analyse des Wassers von Balaruc (Hérault).*

Von de Serres und Figuier.

(*Journ. de Pharm. et Chim.* XXVI, 184.)

Temperatur der Quelle 45° C. — 45,5° C.

Das Liter enthielt:

Na Cl	6,802
Mg Cl	1,074
$\dot{Ca}\dddot{S}$	0,803
$\dot{K}\dddot{S}$	0,053
$\dot{Ca}\ddot{C}$	0,270
$\dot{Mg}\ddot{C}$	0,030
Kiesels. Natron	0,013
Na Br	0,003
Mg Br	0,032
Eisenoxyd	Spur.

---

3) *Analyse eines goldhaltigen Minerals aus Coquimbo (Chili).*

Von F. Field.

(*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. IV, 4. No. XVI, p.* 332.)

Das zu beschreibende Mineral ähnelt sehr verschiedenen Arten des antimonhaltigen Fahlerzes (*grey antimonial copper*), welches sich an mehreren Orten in Chili und sonst anderwärts häufig findet. Es ist sehr weich, fettigen Bruchs und von intensiv grünlich grauer Farbe mit einem Stich ins Rothe; sein Pulver ist so roth wie das natürliche Kupferoxydul. Es findet sich in der Grube Altar, ungefähr 30 Leguas von Coquimbo, begleitet von Schwefelkies, Blende, Bleiglanz und Kupferkies. 100 Theile desselben enthielten:

Au	0,003
Ag	0,075
Cu	36,720
Fe	1,232
Zn	7,260
Sb	20,284
As	3,912
S	30,350

Gold und Silber wurden vermittelst Cupellation bestimmt ıd dann durch Salpetersäure getrennt, Eisen und Zink durch ıhlensaure Baryterde.

Mein Freund M. Domeyko in Santiago macht folgende ımerkungen über einige Proben desselben Minerals, welche ich m schickte, bezüglich des beträchtlichen Wechsels im Gold- ıd Silbergehalt:

„Die Mineralien bestehen aus einem Gemenge von Bleiglanz, isenkies, Blende und Fahlerz, das Muttergestein ist amorpher ıarz, fast ganz rein. Der Bleiglanz ist blätterig, aus Blättern rschiedener Grösse zusammengesetzt; die Blende, fast schwarz ıd eisenhaltig, ist dieselbe, welche in der Regel die Golderze Chili begleitet und von Boussingault den Namen Marmatit halten hat. Der Schwefelkies ist amorph und enthält zuweilen was Schwefelkupfer. Das Gold und Silber sind äusserlich nicht ahrnehmbar. Ich gebe hier die Resultate einiger Versuche, die it einigen schönen Proben angestellt sind, die ich von Herrn rmenata und Ihnen erhielt.

1. Fahlerz *(grey copper)* ganz rein gab
   Silber 0,89 p. C.
   Gold 0,01 „
2. Gemenge von Fahlerz, Bleiglanz und Schwefelkies
   Silber 0,15 p. C.
   Gold 0,05 „
3. Gemisch von Fahlerz, Bleiglanz, Blende und Schwefel-
ıs
   Silber 0,39 p. C.
   Gold 0,01 „ “

4) *Lapis Lazuli, in grossen Mengen in den Cordilleren gefunden.*

Von F. Field.

(*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. IV, 4. No. XVI, p.* 331.)

Die Entdeckung ungeheurer Mengen eines hellblauen Gesteins in den Cordilleren veranlasste einen Bergmann zu dem Glauben, er hätte eine Art des blauen Kupfercarbonats entdeckt. Ich fand indess bei der Analyse einer Probe, dass sie von jenem Metall vollkommen frei und ein wirklicher Lasurstein sei, von dünnen Adern reinen kohlensauren Kalks durchsetzt. Beim Erhitzen entfärbte sich das Mineral, erhielt aber beim Erkalten seine Farbe wieder; mit Salpeter vor dem Löthrohr behandelt erglühte es heftig und wurde schön grün; in Borax löste es sich unter leichtem Aufbrausen zu einem farblosen Glase, welches beim Abkühlen leicht opalisirte. Durch Salpetersäure entsteht lebhafte Gasentwickelung, das Mineral wird farblos und stellt eine dichte Masse gallertartiger Kieselsäure dar.

In 100 Theilen bestand es aus

$\dddot{Si}$	37,60
$\dddot{\bar{Al}}$	11,21
S	1,65
Fe	0,08
$\dot{Mg}$	0,36
$\dot{Na}\ddot{C}$	9,66
$\ddot{C}$	15,05
$\dot{Ca}$	24,10
	99,71

Dass der Schwefel in Verbindung als Schwefelmetall und nicht als Schwefelsäure vorhanden ist, erhellt aus dem Verhalten gegen Essigsäure. Diese verursacht nämlich eine heftige Entwickelung von Schwefelwasserstoff und in der Lösung des Rückstandes kann alsdann durch Barytsalz keine Spur von Schwefelsäure entdeckt werden. Wahrscheinlich ist der Schwefel theils an Natrium, theils an Eisen gebunden; so pflegt man es wenigstens gewöhnlich anzunehmen.

5) *Goldminen auf dem Isthmus von Panama.*

Dr. Cullen berichtet, dass in Darien, dem östlichen Theile des Isthmus von Panama, und zwar in dem Heil. Geist-Gebirge (*Cerro del Espiritu Santo*) an den Ufern des Flusses Cana eine beträchtliche Goldgewinnung stattfindet. Man soll dort seit einer langen Reihe von Jahren die ungeheure jährliche Summe von 372 Millionen Franken bloss aus der Grube *Mina real* gezogen haben. Von daher erbeuteten auch die ersten Eroberer Mexicos die grosse Menge Gold.

Bibl. univers. Octbr. 1851. Arch. p. sc. ph. et nat. p. 133.

---

6) *Ueber die Guano-Inseln Chincha.*

Von Werngrew.

(*Oefvers af Akad. Förh.* 1851, *No.* 5. *p.* 155.)

In einem Briefe an Herrn Lovén aus Rio, d. 28. Januar theilt Herr Werngrew Folgendes über die guanoführenden Inseln der Chincha-Gruppe mit:

Dieselben, 3 in einer Gruppe, liegen 10 engl. Meilen von Pico südlich von Lima, sind ungefähr 300 Fuss hoch und enthalten vielleicht auf 170 — 180 F. Mächtigkeit den Guano. Es wechseln, wie diess auch bei andern Guanolagern bekannt ist, lichtere mit dunkleren Lagern, von denen erstere die härtesten sind. Obgleich die Inseln fast lothrecht und schwer besteigbar sind, so giebt es doch kleinere Sandbuchten, von denen aus man einen in den Guano vertieften sich in gerader Richtung in die Höhe schlängelnden Weg deutlich bemerkt. Dieser ist von Seehunden gemacht, die in grosser Menge im Meere ringsum sich finden. Auf einer dieser Inseln fand W. mehrere dieser Thiere von völliger Grösse mehr oder minder verfault; sie hatten wahrscheinlich Alters wegen den steilen Weg zum Meere nicht mehr zurückzulegen vermocht. Wenn man die ungeheure Menge dieser Seehunde erwägt und die reichliche Nahrung, die sie in den Häringen und Makrelen finden, so scheinen sie zur Guanobildung einen grossen, wenn nicht grössern Theil als die Vögel beizutragen. Letztere haben auch in grosser Anzahl ihre Wohnung im Guano, aber sie halten sich den ganzen Tag auf den von der See bespülten Klippen auf. Es ist auch bemerkenswerth,

dass nahe bei den Chincha-Inseln eine kleinere ohne Sandbucht oder Landungsplatz für die Seehunde liegt, welche auch nun zum geringen Theil mit Guano von weisserer Farbe und dem andern nicht gleichend bedeckt ist. Die nach Stockholm gesandten Skelette waren verschieden von den auf dem Reichsmuseum vorhandenen Arten und konnten nicht bestimmt werden.

---

7) *Apparat zur Darstellung von reinem Wasser aus Meerwasser.*

Von Normandy.

(*Compt. rend. XXXIII*, 612.)

Der Verfasser will aus Meerwasser mit einem einfachen, kleinen Apparate und bei ausserordentlich geringem Bedarf von Brennmaterial grosse Mengen von süssem, lufthaltigen, geruchlosen und gesunden Wasser erhalten.

Mit seinem Apparate sollen durch 1 Kilogramm Steinkohle bis auf 20 Kilogrm. süsses Wasser erhalten werden. In diesem Apparat destillirt das Meerwasser bei 100° C. mittelst etwas gespannten Wassersdampfes, ohne dass die organischen Stoffe mit übergerissen werden, welche im Meerwasser suspendirt und gelöst enthalten sind, und ihm einen widrigen Geruch und unangenehmen Geschmack ertheilen.

Der Apparat besteht aus einer Reihe übereinander liegender Scheiben, welche durch concentrisch gewundene Gänge verbunden und einem Dampfbad von etwas höherem Druck als der der Atmosphäre, ausgesetzt sind. Das Meerwasser circulirt in diesen durch den umgebenden Dampf erhitzten Gängen, und entwickelt eine gewisse Menge Dampf, welcher, indem er sich mit der atmosphärischen Luft vermischt, die durch eine mit der Atmosphäre communicirende Röhre zugeleitet wird, sich endlich zu vollkommen lufthaltigem, süssen Wasser condensirt, wenn er in den ebenfalls mit der Atmosphäre communicirenden Kühlapparat gelangt. Kein Schütteln noch Filtriren ist so wirksam und ökonomisch.

Bei den gewöhnlichen Destillationsapparaten kommt ein Punkt, wo das Meerwasser übersättigt wird und Salz abscheidet. Dieser

nnehmlichkeit, welche allen bisherigen Verfahren gemein ist, d von der uns die mit Meerwasser gespeisten Dampfkessel hlreiche Beispiele liefern, begegnen wir bei dem in Rede stenden Apparate nicht; denn das Meerwasser circulirt darin unterbrochen, und es verdampft bei weitem nicht diejenige Menge asser, welche nöthig ist, um die im Meerwasser enthaltenen lze aufgelöst zu erhalten.

Ein Apparat von 1 Meter Höhe und 50 Centimeter Breite fert leicht zwei Liter Trinkwasser in der Minute.

---

8) *Ueber die Gegenwart des Zuckers im Harn.*

Von Alvaro Reynoso.

(*Compt. rend. XXXIII*, 606.)

In früheren Abhandlungen habe ich die Zusammensetzung ischen der Respiration und der Gegenwart des Zuckers im rn nachzuweisen und zu zeigen gesucht, dass jede Störung ner Function den Uebergang des Zuckers in den Urin zur olge hat.

Ich habe die hyposthenisirende Heilmethode erwähnt, welche en Theil des Blutes vor der Einwirkung des Sauerstoffes hützt. Ich füge den bereits gegebenen Beispielen hinzu, dass i Hunden, welche einer Behandlung mit Arsenik, Blei, schwelsaurem Eisenoxydul, bei mit kohlensaurem Eisen behandelten nken der Urin stets Zucker enthält.

Ich komme jetzt zum zweiten Theil meiner Untersuchungen. enn die Respiration gestört wird, entweder durch eine eigenthe Krankheit der Lunge oder durch eine andere Affection, elche ihre normale Thätigkeit hindert, so wird in dem Urin ucker enthalten sein.

Ich habe seine Gegenwart auch im Urin bei der Tuberkulose chgewiesen, und die Menge war um so grösser, je vorgeckter die Krankheit und je intensiver die inflammatorischen Erheinungen waren.

In der Pleuresie, in der chronischen Bronchitis, bei Asthma, ysterie und Epilepsie findet sich ebenfalls Zucker im Harn.

Bei der Cholera muss ebenfalls Zucker im Harn vorhanden sein; denn nach den Versuchen von Rayer erleidet die Luft durch die Lunge bei dieser Krankheit keine oder fast keine Veränderung. Es wäre wünschenswerth, dass die Aerzte, welche diese Krankheit studiren, die Gegenwart des Zuckers im Urin der Kranken aufsuchten.

---

9) *Anwendung des schwefelsauren Zinks zur Aufbewahrung thierischer Stoffe.*

Von Falcony.

(*Compt. rend. XXXIII*, 618.)

Zur Aufbewahrung der ganzen Cadaver und ihrer verschiedenen Theile werden 4 — 5 Liter einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd in eine der Arterien injicirt.

Auf solche Weise injicirte Cadaver conserviren sich vollkommen; sie behalten über vierzig Tage lang ihre Geschmeidigkeit; später trocknen sie unter Beibehaltung ihrer natürlichen Farbe allmählich aus, und verlieren nur in ihren leeren und nicht fleischigen Theilen ihr ursprüngliches Volumen.

Einzelne Körpertheile wurden mit obiger Flüssigkeit injicirt und alsdann vom Cadaver getrennt; nach einigen Tagen injicirte ich sie mit festen, rothen oder schwarzen Stoffen, zum Präpariren der Gefässe. Die gefärbte Verbindung drang in die Venen und Capillargefässe eben so gut und noch besser ein, als wenn sie nicht vorher injicirt, oder als wenn sie einem heissen Bade ausgesetzt gewesen wären. Nach der Section fand man die Muskeln in vollkommen erhaltenem Zustande und die Farbe der später injicirten Stoffe liess dem Anatomen nichts zu wünschen übrig.

Ich bediente mich auch obiger Lösung, um sehr schwierig zu erhaltende Theile, wie Gehirn, Eingeweide, verschiedene pathologische Gegenstände, darin einzutauchen; sie erhielten sich darin vollkommen, ohne dass sie sich zusammenzogen, was bei Anwendung von Alkohol der Fall ist. Die beim Präpariren der injicirten Stoffe nöthigen Stahlinstrumente werden nicht von jener Flüssigkeit angegriffen, selbst wenn man sie vier und zwanzig Stunden darin lässt.

Nachschrift.

In Bezug auf das Vorstehende bemerkt Herr Filhol (*Compt. rend. XXXIII, 704*) Folgendes:

Die antiseptischen Eigenschaften des schwefelsauren Zinkoxyds sind schon vor Falcony von Guéranger, und 1844 von Sucquet erkannt und zur Conservation der Cadaver anempfohlen worden. Apotheker Besse wandte es zuerst zu Injectionen an, allerdings in einem Gemisch von 5 Kilogrammen schwefelsaurem Zinkoxyd, 500 Grm. schwefelsaurem Kupferoxyd, 100 Grm. Schwefelsäure und 5 Liter Wasser. Im Jahre 1845 und 1846 wandte ich zu Toulouse das schwefelsaure Zinkoxyd allein in Lösung zu Injectionen der Cadaver an.

Aus meinen Versuchen, die ich theilweise bereits 1846 im *Journal de Chimie medicale de Paris* veröffentlicht habe, geht hervor: 1) dass das schwefelsaure Zinkoxyd, bei Anwendung einer Auflösung von 2 Kilogrammen in 4 Liter Wasser, genügt, um einen Cadaver, der der Luft ausgesetzt bleiben soll, zu conserviren; 2) dass die Muskeln des so injicirten Cadavers braun werden und das Ansehen von gekochtem Fleisch annehmen; 3) dass die Schneide der bei solchen Sectionen verwendeten Instrumente schneller abgestumpft wird, als bei nicht injicirten Gegenständen; 4) dass, wenn so präparirte Cadaver in einem einfachen Holzkasten beerdigt, oder wenn sie an einen feuchten und dunklen Ort gebracht werden, sie sich mit Schimmel bedecken, welcher ganz ihr ursprüngliches Ansehen verändert; 5) dass eine Lösung von 500 Grm. schwefelsauren Zinkoxyds in 2 Liter Wasser zur Injection genügt, um in unsern Klimaten einen während eines Monats der Luft ausgesetzten Cadaver zu conserviren.

---

10) Kupfergehalt des Blutes von Limulus Cyclops.

Genth (Ann. d. Chem. u. Pharm. Jan. 1852) hat in dem Blute von *Limulus Cyclops* (*Kings crab*) einen beträchtlichen Kupfergehalt gefunden. Die Asche des Blutes gab 0,085 p. C. Kupferoxyd.

---

11) Die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Quecksilberoxyd

welche bereits von Wackenroder bemerkt worden ist, wird von Liebig (Ann. d. Chem. und Pharm. Jan. 1852) bestätigt. Der Chlorgehalt einer Lösung, welche viel salpetersaures Quecksilberoxyd enthält, wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht angezeigt. Es entsteht zwar in salpetersaurem Quecksilberoxyd, das mit Silbersalz versetzt ist, durch Chlorverbindungen ein Niederschlag, dieser löst sich aber beim Sieden.

Literatur.

Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. Für Anfänger und Geübtere bearbeitet von Dr. Remigius Fresenius, Prof. d. Chemie und Physik a. d. landwirthschaftl. Institut zu Wiesbaden etc. Nebst einem Vorwort von Dr. J. Liebig. Siebente sehr vermehrte u. verbesserte Auflage. Braunschweig. Verl. v. F. Vieweg und Sohn. 1852.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler. Red. v. H. Kolbe. Fünften Bandes 2te Lieferung (in der Reihe die 28ste Lieferung). Braunschweig. Druck und Verlag von F. Vieweg und Sohn. 1852.

Supplemente zum Handwörterbuche der Chemie etc. Vierte Lieferung. Braunschweig. F. Vieweg und Sohn. 1852.

Die fünf Würfelschnitte. Ein Versuch, die verschiedenen Krystallgestalten in einen innigen Zusammenhang zu bringen. Denkschrift auf den 6. October 1851, als den Jahrestag der Stiftung der Pollichia, eines naturhistorischen Vereins der Pfalz. Von W. Theodor Gümbel, Lehrer der Naturgesch., Chemie, Technologie etc. a. d. k. Landwirthschafts- und Gewerbeschule zu Landau. Landau 1852. In Commission bei Ed. Kaussler. 4. Mit 2 Steindrucktafeln.

LXIV.

Ueber das Populin und über das Aethalon.

Auszug eines Briefes von Piria an Dumas.

(*Compt. rend.* XXXIV, 138.)

Im Jahre 1830 entdeckte Braconnot in den Blättern und der Rinde der Zitterpappel (Populus tremula) das Populin. Diesen Körper habe ich einer Untersuchung unterworfen.

Nachdem ich vergeblich das Populin durch Synaptase zu spalten gesucht hatte, nahm ich zu andern Mitteln meine Zuflucht; die dabei beobachteten Reactionen führten mich dahin, diese Substanz als eine gepaarte Verbindung von Benzoesäure, Saligenin und Traubenzucker zu betrachten.

Die daraus durch verschiedene Reagentien entstehenden Zersetzungsprodukte sind genau die nämlichen, welche aus der Umwandlung ihrer näheren Bestandtheile entstehen würden.

So erzeugt das Populin mit einer Mischung von doppeltchromsauren Kali und Schwefelsäure den Salicylwasserstoff in reichlicher Menge; durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure verwandelt es sich in Nitrobenzoesäure, in Trinitrophenissäure und in Oxalsäure. Endlich spaltet es sich durch Einwirkung der Säuren in Benzoesäure, in Saliretin und Traubenzucker. Ich übergehe die andern Reactionen, welche aus der erwähnten Constitution hervorgehen.

Die elementare Zusammensetzung des Populins wird durch die Formel $C_{40}H_{22}O_{16} + 4HO$ ausgedrückt. Bei 100 Grad verliert es seine 4 Aequivalent Wasser und wird vollkommen wasserfrei. Diese Formel entsteht aus der Vereinigung gleicher Aequivalente Benzoesäure, Saligenin und Zucker mit Ausscheidung der 4 Aequivalente Wasser in Folge der doppelten Paarung, wie aus folgender Gleichung hervorgeht:

$$C_{14}H_6O_4 + C_{14}H_8O_4 + C_{12}H_{12}O_{12} - 4HO = C_{40}H_{22}O_{16}.$$

Man könnte das Populin noch aus der Vereinigung eines Moleküles Benzoesäure mit einem Molekül Salicin, weniger 2 Aequivalente Wasser entstanden denken, wie es in allen analogen Fällen geschieht. Die Gleichung würde dann sein:

$$C_{26}H_{18}O_{14} + C_{14}H_6O_4 - 2HO = C_{40}H_{22}O_{16}.$$

Diese letztere Ansicht über seine Molekular-Constitution veranlasste mich, wegen der Aussicht, das Populin in Salicin umwandeln zu können, zu mehreren darauf bezüglichen Untersuchungen, durch welche meine Vermuthungen mit unerwartetem Glück verwirklicht wurden. Es genügt in der That, das Populin mit Barytwasser kochen zu lassen, um nach einigen Minuten eine vollkommen klare und farblose Lösung zu erhalten, welche nach Entfernung des überschüssigen Barytes durch Kohlensäure nichts anderes enthält als benzoesauren Baryt und Salicin.

Das so bereitete Salicin wird durch Synaptase und Säuren so gespalten, wie das gewöhnliche Salicin und verhält sich gegen die übrigen Reagentien genau auf dieselbe Weise.

Die Analyse des künstlichen Salicins ergab mir in zwei Versuchen folgende Zahlen:

Kohlenstoff	54,20	54,65
Wasserstoff	6,36	6,41

welche mit den durch die Analyse des natürlichen Salicins erhaltenen genau übereinstimmen.

Wird das Populin in der Kälte in dem zehn- oder zwölffachen Gewicht reiner Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. gelöst, so erzeugt sich ein neuer Körper, welchen ich wegen seiner molekulären Constitution *Benzohelicin* nenne. Das Benzohelicin wird nicht durch die Synaptase zersetzt; es spaltet sich aber unter dem Einflusse von Säuren und Alkalien in Benzoesäure, in Salicylwasserstoff und Traubenzucker. Dieser Körper ist folglich für das Helicin das, was das Populin für das Salicin ist, und es würde vielleicht passend sein, das *Populin* als *Benzosalicin* zu bezeichnen. Das Benzohelicin verwandelt sich in Helicin beim Kochen mit reiner Magnesia, die ihm die Benzoesäure entzieht, ohne das erzeugte Helicin zu verändern.

Am Schlusse dieses Briefes theile ich noch die Existenz des Homologen des Aceton in der Aethalreihe mit. Das Aethalon wird mit grösster Leichtigkeit erhalten, wenn Aethalsäure schnell mit überschüssigem gebrannten Kalk destillirt wird.

Zu seiner Reinigung ist ein mehrmaliges Umkrystallisiren in kochendem Weingeist nöthig, welcher es um so leichter löst, je concentrirter er ist. Es erscheint in kleinen perlmutterartigen Blättchen, deren Zusammensetzung folgende ist:

Kohlenstoff	82,46	82,94
Wasserstoff	13,94	14,04.

Diese Resultate führen zu der Formel $C_{62}H_{62}O_2$, welche geben würde:

C_{62}	372	82,67
H_{62}	62	13,78
O_2	16	3,55
	450	100,00.

LXV.

Ueber das bittere Princip der Physalis Alkekengi.

Von

V. Dessaignes und *J. Chautard.*

(*Journ. de pharm. et de chim. XXI, 25.*)

Alle Theile des Alkekengi sind bitter, vorzüglich die Blätter und die Kapseln, welche die Frucht einhüllen. Bei einem ersten Versuche erschöpften wir die trocknen Blätter in einem Deplacirungsapparate mit Alkohol; die alkoholische Lösung wurde destillirt und der Rückstand im Wasserbade getrocknet; er war bitter, aber durch sehr viel Chlorophyll gefärbt.

Bei einem zweiten Versuche erschöpften wir durch Deplaciren die Blätter mit kaltem Wasser. Die Flüssigkeit war braun und bitter; sie verlor ihre Bitterkeit durch Thierkohle. Die gewaschne, dann getrocknete Kohle wurde mit kochendem rektificirten Alkohol behandelt, welcher beim Verdampfen einen geringen gelbbraunen und sehr bittern Rückstand hinterliess.

Bei einem dritten Versuche wurde die wässrige Lösung mit Kali versetzt, dann lebhaft mit Chloroform (ohngefähr 20 Grammen auf ein Liter Lösung) geschüttelt. Nach längerer Ruhe bildete sich ein fast weisser Absatz, welcher von der darüber

befindlichen Flüssigkeit getrennt und durch Decantiren mittelst eines Trichters, dessen Röhre mit einem Kork verschlossen war, vollständig ausgewaschen wurde. Beim Verdampfen hinterliess dieser Absatz einen pulverförmigen sehr wenig gefärbten und bittern Rückstand.

Dieser Körper ist nicht stickstoffhaltig und verhält sich gegen Säuren nicht wie ein Alkaloid; wir vermieden daher bei der Extraction das Kali und wandten nur Chloroform an.

Um der wässrigen Lösung des Alkekengi alle Bitterkeit zu entziehen, ist es nöthig, sie zweimal mit erneuertem Chloroform zu behandeln und die Mischung wenigstens zehn Minuten lang zu schütteln. Der auf diese Weise erhaltene Bitterstoff wird rein erhalten, wenn er in heissem Alkohol gelöst, etwas Kohle zugesetzt und die filtrirte Flüssigkeit durch Wasser niedergeschlagen wird. Der Niederschlag wird auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen.

Dieser bittere Stoff, welcher *Physalin* genannt werden kann, besitzt folgende Eigenschaften. Es ist ein leichtes, gelblich weisses Pulver. Sein Geschmack ist anfangs schwach, dann lange anhaltend bitter. Ganz trocken wird er beim Reiben elektrisch; unterm Mikroskop erkennt man keine Krystallisation. Bis 180° erhitzt wird er weich, bei 190° schmilzt er teigartig, er färbt sich aber dann und wird blasig; er verbrennt mit russender Flamme ohne einen Rückstand zu hinterlassen. In kaltem Wasser löst er sich wenig, er ertheilt diesem aber die Bitterkeit. In siedendem Wasser ist er etwas löslicher; Aether löst sehr wenig. Er löst sich leicht in Chloroform, noch leichter in Alkohol, vorzüglich in heissem.

Das Physalin löst sich sehr wenig in den verdünnten Säuren und seine Auflösung in Chlorwasserstoffsäure enthält beim Verdampfen zur Trockne nur Spuren von Säure. Mit Kali erwärmt entwickelt es kein Ammoniak. Es löst sich ziemlich gut in erwärmtem Ammoniak, trennt sich aber nach dem Verdampfen vollständig von diesem Alkali. Aus seiner alkalischen Lösung wird es nicht gefällt durch salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak, wohl aber durch essigsaures Bleioxyd mit Ammoniak als ein flockiger, gelblicher Niederschlag.

I. 0,297 Grm. der Substanz in der Leere getrocknet gab bei der Analyse 0,6525 Grm. CO_2 und 0,159 Grm. HO.

II. 0,423 Grm. gab 0,986 Grm. CO_2 und 0,240 Grm. HO.

	I.	II.		Berechnet.
C	63,78	63,57	C_{28}	63,64
H	6,33	6,30	H_{32}	6,06
			O_{10}	30,30

Der Niederschlag des Physalins durch ammoniakalisches essigsaures Bleioxyd wurde schnell gewaschen und in der Leere getrocknet. 0,403 Grm. geglüht gaben ein Gemisch von Blei und Bleioxyd, welches 0,219 Grm. Bleioxyd enthielt oder 54,34 %. Die Berechnung für die Formel $C_{28}H_{30}O_9$, 3PbO verlangt 56,70, wir glauben nicht, dass das Aequivalent und die Formel des Physalins durch diesen einzigen Versuch hinreichend festgestellt sind. Der Wunsch eine hinreichende Menge des Stoffes zu klinischen Versuchen zu verwenden, hinderte weitere Untersuchungen damit anzustellen. Der bittere Stoff des Carduus benedictus, das Cnicin, steht hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Physalin sehr nahe; denn er enthält C 62,9 H 6,9 und O 30,2

Wir haben auch aus den Beeren des Alkekengi, welche einen angenehm sauren, mit etwas Bitter gemischten Geschmack besitzen, eine schön krystallisirende Säure ausgezogen, welche zufolge ihrer Reactionen sich leicht als Citronensäure erkennen liess.

LXVI.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf den Fettsäure-Aether.

Von

T. H. Rowney.

(*Quart. Journ. of the Chem. Soc. IV, 4. XVI. 1852. p. 334.*)

Der Verf. hatte einige Versuche unternommen, welche über die Bibasicität der Fettsäure entscheiden sollten. Er wollte die Einwirkung des Ammoniaks auf Ricinusöl untersuchen, um die Produkte der Zersetzung mit denen des Fettsäure-Aethers zu vergleichen, als er von Bouis's Versuchen*) Kunde bekam. Er

*) Siehe dies. Journ. LIV. 46.

stand daher von weiteren Versuchen ab und theilt nur das Verhalten des fettsauren Aethers gegen Ammoniak mit.

Den Aether erhielt er durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in eine alkoholische Lösung von Fettsäure, Zusatz von Wasser und Waschen des ausgeschiedenen Aethers mit Wasser. So bereitet ist er eine ölähnliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, sehr löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Wegen der geringen Menge konnte weder eine Reinigung noch Bestimmung des Siedepunkts vorgenommen werden.

Die alkoholische Lösung desselben wurde in einem verschlossenen Gefässe mit starker Ammoniaklösung ungefähr einen Monat digerirt, wobei eine merkbare Veränderung eintrat. In der Flüssigkeit entstand eine dicke und etwas körnige Substanz, von welcher aus Gasblasen entwichen. Später hörte die Gasentwickelung auf, die Substanz wurde noch körniger und als alle Einwirkung aufgehört, wurde filtrirt und der Rückstand mit kaltem Wasser ammoniakfrei gewaschen. Nachdem er zweimal aus Alkohol krystallisirt war, stellte er harte, runde Krystallkörner dar, welche unter dem Mikroskop aus einer Anhäufung nadelförmiger Krystalle bestanden, die unlöslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Wasser, etwas löslich in kaltem, sehr leicht löslich in siedendem Alkohol waren. Ihre Lösungen reagirten neutral. In verdünntem Ammoniak ist die Substanz unlöslich, durch siedende Kalilösung wird sie unter Ammoniakentwickelung zersetzt, aber kalte Kalilösung wirkt nicht darauf ein.

Die aus Alkohol krystallisirte und bei 100° C. getrocknete Substanz gab bei der Analyse mit Kupferoxyd folgende Resultate:

1. 0,3449 Grm. gaben 0,757 Grm. $\ddot{C}$ und 0,3086 Grm. $\dot{H}$.
2. 0,3007 Grm. gaben 0,6610 Grm. $\ddot{C}$ und 0,2649 Grm. $\dot{H}$.
3. 0,2318 Grm. gaben 0,5102 Grm. $\ddot{C}$. und 0,2153 Grm. $\dot{H}$.
4. 0,2513 Grm. mit Natronkalk geglüht gaben 0,5545 Platinsalz.

	1.	2.	3.	4.	Mittel.	Berechnet nach den Atomen.	
C	59,86	59,95	60,02	—	59,94	60,00	20
H	9,94	9,78	10,32	—	10,01	10,00	20
N	—	—	—	13,85	13,85	14,00	2
	—	—	—	—	16,20	16,00	4

Diese Zahlen stimmen mit der Zusammensetzung des neutralen Amids überein.

Als die ammoniakalische Mutterlauge und Waschwässer im Wasserbade stark concentrirt waren und dann mit Salzsäure versetzt wurden, erhielt man einen reichlichen Niederschlag, welcher mit kaltem Wasser gewaschen, in verdünntem Ammoniak gelöst von dem Rest des neutralen Amids abfiltrirt, durch Salzsäure wieder gefällt und aus Wasser krystallisirt wurde. Er bildet dann Krystalle, die denen der oben erwähnten Verbindung sehr ähnlich sind, sich sehr leicht in Alkohol und siedendem Wasser lösen, aber sauer reagiren. Die Analyse davon gab folgendes Resultat:

1. 0,2832 Grm. lieferten 0,619 Grm. $\ddot{C}$ und 0,2418 Grm. $\dot{H}$.

2. 0,2655 Grm. lieferten 0,581 Grm. $\ddot{C}$ und 0,2293 Grm. $\dot{H}$.

3. 0,2167 Grm. lieferten mit Natronkalk geglüht, 0,2315 Platinsalz.

	1.	2.	3.	Mittel.	Berechnet nach	den Atomen.
C	59,61	59,68	—	59,64	59,70	20
H	9,48	9,59	—	9,54	9,45	19
N	—	—	6,70	6,70	6,96	1
O	—	—	—	24,12	23,89	6

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des sauren Amids.

Die trockne Sebaminsäure ist dem äussern Ansehen nach dem Sebamid sehr ähnlich, unterscheidet sich aber durch ihre leichte Löslichkeit in verdünntem Ammoniak; sie entwickelt beim Sieden mit Kali Ammoniak. Ihre ammoniakalische Lösung giebt mit einer Auflösung von $\dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$ einen weissen in Salpetersäure und überschüssigem Ammoniak löslichen Niederschlag. Eben so fällt dieselbe essigsaures Bleioxyd, aber keine Lösung der alkalischen Erden.

Aus den angeführten Thatsachen macht R. den Schluss, dass die Fettsäure zweibasisch, ihre Formel $C_{20}H_{16}O_6 + 2\dot{H}$ und der nach obiger Bereitung erhaltene Aether ein Gemisch aus saurem und neutralem Aether sei. Darnach erklärt sich auch leicht die Zersetzung mit Ammoniak; denn

$2C_4H_5O + C_{20}H_{16}O_6$ und $2NH_3 = 2C_4H_5O + \dot{H}$ und $C_{20}H_{20}O_4N_2$ und

$C_4H_5O + C_{20}H_{16}O_6$ und $NH_3 = C_4H_5O + \dot{H}$ und $C_{20}H_{18}O_5N + \dot{H}$.

Diese Einwirkung des Ammoniaks war so constant, dass bei drei verschiedenen Bereitungsweisen Sebamid und Sebaminsäure stets gefunden wurden.

LXVII.
Erkennung der Reinheit des schwefelsauren Chinins.

Von

Guibourt.

(*Journ. de pharm. et de chim. XXI, 47.*)

Wegen einer Verfälschung des schwefelsauren Chinins mit Salicin wurde die Ecole de pharmacie zu Paris von der Medicinalbehörde beauftragt, aus der Fabrik, welche obiges Chinin geliefert hatte, mehrere Sorten des Sulphates zur chemischen Untersuchung zu entnehmen. Die damit angestellten Versuche ergaben die vollkommene Reinheit des Salzes. Da diese Versuche einige neue Thatsachen darbieten, so werde ich sie hier mittheilen.

1. Bestimmung der Wassermenge. — 2,5 Grm. des Sulphates wurden in einem Wasserbade getrocknet. Der Verlust betrug 0,39 Grm., welcher 15,6% oder $7^1/_2$ Aequivalenten Wasser entsprechen. Diess ist die Wassermenge, welche man gewöhnlich in dem halbverwitterten käuflichen Sulphate antrifft.

2. Dieses Sulphat wurde durch concentrirte Schwefelsäure nicht geröthet und enthielt kein *Salicin*.

3. Es gab mit concentrirter Schwefelsäure eine sehr schwache grünlich-gelbe Färbung, was einem geringen Gehalte von *Phloridzin* zugeschrieben werden könnte. Da es aber, unter einer Glocke dem Dampfe von Ammoniakflüssigkeit ausgesetzt, nicht im Geringsten gefärbt wurde, so war die Abwesenheit desselben bestimmt nachgewiesen.

4. Das Sulphat löste sich in der Kälte sehr wenig in einem Alkohol von 90%, es löste sich aber *vollständig und sehr schnell bei Anwendung mässiger Wärme.* Dieser Versuch bewies die

Abwesenheit von *Gummi*, *Stärkemehl*, *schwefelsaurem Kalk*, *Milchzucker* und auch von *Zucker*.

5. Das Sulphat löste sich in der Wärme vollständig in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser; es enthielt demnach weder *Fettsäuren*, noch *Unterharze*.

6. *Versuch mit Baryt*. — Um zu erfahren, ob das schwefelsaure Chinin *Zucker*, *Salicin*, *Phloridzin*, *Mannit* etc. enthalte, und um die eine oder andre dieser Substanzen isolirt zu erhalten, hat man vorgeschlagen, dem gelösten Sulphat Barytwasser zuzufügen; verfährt man auf diese Weise oder reibt man lange Zeit das gepulverte Sulphat mit einem Ueberschusse von Barytwasser, so wird nur ein basisch-schwefelsaures Chinin gebildet, welches in kaltem Wasser ziemlich löslich ist und wie das Chinin die Eigenschaft besitzt, durch Anwendung von Wärme unlöslich zu werden. Um das Sulphat vollständig zu zersetzen, muss es eine halbe Stunde mit einem Ueberschusse von Barytwasser gekocht werden; nach dem Erkalten wird in die Flüssigkeit ein Strom Kohlensäure geleitet und filtrirt. Früher nahm man an, dass beim reinen schwefelsauren Chinin die Flüssigkeit nichts mehr enthalten dürfe; allein sie enthält immer noch ziemlich viel Chinin, welches sich ausscheidet, wenn das Wasser des Wasserbades zum Kochen kommt. Ich habe diese Thatsache bei der Untersuchung des schwefelsauren Chinins beobachtet und gefunden, dass die sehr concentrirte und fast von allem Chinin befreite Flüssigkeit keinen Zucker, Mannit, Salicin oder Phloridzin enthielt. Bis zu Ende erhielt ich Chinin, was sich vollständig und ohne irgend eine Färbung durch Schwefelsäure in Sulphat verwandelte.

7. *Aufsuchung des schwefelsauren Cinchonins*. — Man hat zu diesem Zwecke folgendes Verfahren empfohlen: 1 Grm. schwefelsaures Chinin wird mit 60 Grm. Ammoniakflüssigkeit gerieben; das Ganze wird in einem Glase mit 60 Grm. Aether gemischt, öfters umgeschüttelt und der Ruhe überlassen. Das Chinin löst sich im Aether; das etwa vorhandene Cinchonin bleibt unlöslich und schwimmt zwischen den beiden Schichten der ätherischen und ammoniakalischen Flüssigkeit.

O. Henri hat indessen nachgewiesen, dass das Cinchonin nicht ganz und gar in Aether unlöslich ist; eben so kann das in grossem Ueberschusse angewandte Ammoniak eine gewisse

Menge des Alkaloides auflösen. Ich wandte daher folgendes abgeänderte Verfahren zur Nachweisung des Cinchonins an:

2,5 Grm. schwefelsaures Chinin wurde in einer Flasche mit 15 Grm. Ammoniakflüssigkeit übergossen und gut umgeschüttelt; die Mischung wurde vier und zwanzig Stunden stehen gelassen, um die vollständige Zersetzung des Sulphates zu bewirken. Das Gemisch erhitzte ich dann bis zur vollständigen Verflüchtigung des überschüssigen Ammoniaks im Wasserbade. Nach dem Erkalten wurden 30 Grm. reiner Aether zugesetzt.

Nach dem Schütteln löste sich das Chinin sehr schnell und vollständig, so dass zwei übereinanderstehende, *durchsichtige* Flüssigkeiten gebildet wurden, von denen die wässrige das schwefelsaure Ammoniak und die ätherische das Chinin gelöst enthielt. Zufolge dieses Versuches enthielt das zur Untersuchung übergebene schwefelsaure Chinin kein Cinchonin.

Um mich von der Genauigkeit dieses Verfahrens zu überzeugen, wiederholte ich es mit einem Gemisch von 2 Grm. reinem schwefelsauren Chinin und einem Decigramm schwefelsauren Cinchonin. Der Aether löste das Chinin eben so leicht als beim vorigen Versuche; es blieb aber ein unlöslicher Rückstand von Cinchonin an der Wand der Flasche und als eine undurchsichtige Schicht zwischen den beiden Flüssigkeiten. Dieser unlösliche Rückstand war so voluminös und auffällig, dass der vierte oder fünfte Theil der zugesetzten Menge von schwefelsaurem Cinchonin mit Leichtigkeit entdeckt worden wäre. Das Cinchonin kann übrigens leicht erhalten und gewogen werden, wenn der Aether mit einer Pipette entfernt, und durch neuen Aether ersetzt wird, der abermals zu entfernen ist. Der Rückstand wird auf einem tarirten Filter gesammelt, mit destillirtem Wasser gewaschen etc.

Eine andere Sorte schwefelsaures Chinin hinterliess beim Kochen mit Alkohol einen unlöslichen geringen Rückstand von schwefelsaurem Kalk.

Bei der Behandlung mit Ammoniak und Aether auf oben angegebene Weise wurde das Chinin fast augenblicklich gelöst: allein es befand sich (bei Anwendung von 2 Grm. Sulphat) zwischen beiden Flüssigkeiten eine weisse, undurchsichtige Wolke, welche von Cinchonin herrühren musste, dessen Gewicht wegen zu geringer Menge nicht bestimmt werden konnte. Am Boden

der wässrigen Flüssigkeit war ein flockiger Niederschlag von schwefelsaurem Kalk. Die Mengen des schwefelsauren Kalkes und des schwefelsauren Cinchonins waren zu gering, als dass sie als Verfälschung hätten betrachtet werden können.

LXVIII.
Ueber die Absorption der löslichen Ulmate durch die Pflanzen.

Von

J. Malaguti.

(*Compt. rend. XXXIV*, 112.)

Soubeiran hat die Absorption der alkalischen Ulmate während der Vegetation durch zwei Versuche dargethan:

Erster Versuch. — Eine Pflanze der Gattung Lampsana, deren Wurzeln in eine Auflösung von ulminsaurem Ammoniak tauchten, fuhr fort zu vegetiren und zu gedeihen. Die Lösung, welche täglich erneuert wurde, entfärbte sich zum Theil.

Zweiter Versuch. — Bohnen und Hafer durchliefen sehr gut alle Phasen der Vegetation in einem Boden, welcher keine organischen Stoffe und nur etwas schwefelsauren und phosphorsauren Kalk enthielt; er wurde von Zeit zu Zeit mit ulminsaurem Ammoniak begossen.

Diejenigen, welche nicht an die Absorption des Humus glauben, werden schwer die von einer Pflanze (Lampsana), welche sich im normalen Zustande befand, erhaltenen Resultate gelten lassen; sie werden hinzufügen, dass nichts durch die vollkommene Vegetation der Bohnen und des Hafers unter den Einflusse des ulminsauren Ammoniaks bewiesen ist, weil sich in diesem Boden phosphorsaures und schwefelsaures Ammoniak finden musste. In der That bildet sich, wenn schwefelsaurer Kalk oder gebrannte Knochen (besser künstlicher, dreibasisch-phosphorsaurer Kalk) mit ulminsaurem Ammoniak in Berührung kommen, ulminsaurer Kalk und gleichzeitig schwefelsaures oder phosphorsaures Ammoniak; eben so findet, wenn phosphorsaures

und schwefelsaures Ammoniak mit ulminsaurem Kalk in Berührung kommen, doppelte Zersetzung statt.

In allen Fällen findet eine Spaltung statt und es bilden sich vier Salze.

Ich glaubte den Beweis von Soubeiran zu vervollständigen, indem ich einen Versuch mittelst der Wage anstellte.

Ich füllte zwei grosse Trichter zur Hälfte mit Kiessand und die andere Hälfte mit gepulvertem Ziegelstein, welche ein Procent geglühte Knochen und eben so viel Kreide enthielt. Ich säete in diese beiden künstlichen, mit destillirtem Wasser befeuchteten Boden dieselbe Menge von Kressesamen (cressonette). Während der Keimung bereitete ich aus Torf vollkommen neutrales ulminsaures Ammoniak, welches ich in zwei gleiche Loose theilte, die jedes aus zwei Liter bestanden. Eines dieser Loose wurde bei Seite gestellt, das andre diente zum Begiessen einer der beiden Boden.

Nachdem die Samen vier Tage nach dem Aussäen aufgegangen waren, begann ich sie alle Tage zu begiessen, die einen mit 100 C. C. destillirtem Wasser, die andere mit demselben Volumen ulminsaurem Ammoniak. Nach fünfmaligem Begiessen war der Unterschied zwischen beiden Vegetationen schon sehr auffallend. Diejenige, welche periodisch mit Ulmat begossen war, zeigte ein tiefes Grün; die andre, mit Wasser befeuchtete, zeigte ein helles Grün.

Nach achtzehnmaligem Begiessen, also nach zwei und zwanzig Tagen, drohte die üppigste Pflanze umzusinken; ich erntete sie. Zu dem Ende entfernte ich horizontal von jedem Trichter eine starke Schicht Erde, welche ich auf ein Sieb legte, dessen Drahtmaschen sehr weit waren, und in destillirtes Wasser tauchten. Die Erde löste sich bald ab, ging durch das Sieb, und die Pflanzen konnten mit ihren Wurzeln getrennt werden.

Die beiden Ernten an der Luft und unter denselben Verhältnissen getrocknet, wogen, die mit Wasser begossene, 12,550 Grm.; die mit ulminsaurem Ammoniak begossene 15,150 Grm.

Der mit Ulmat imprägnirte Boden wurde mit Wasser gewaschen, bis es hell und farblos abfloss, dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt. Sobald das abfliessende Wasser eine schwach saure Reaction zeigte, verschloss ich die Trichter-

röhre mit einem Kork; vier und zwanzig Stunden nachher entfernte ich den Kork und wusch den Rückstand so lange aus bis das Wasser neutral abfloss.

Nach der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure folgte eine Behandlung mit ammoniakalischem Wasser. Dieses floss aus dem Trichter zuerst sehr schwarz, zuletzt farblos ab. Die beiden Behandlungsweisen wurden abwechselnd so lange fortgesetzt, bis die Erde keine Spur von Ulminsäure mehr enthielt.

Alle durch ulminsaures Ammoniak gefärbten Flüssigkeiten wurden mit dem Reste des angewandten Looses vereinigt. Dieses wurde neutralisirt und auf das Volumen von 2 Liter gebracht.

Beiden Loosen wurden dann gleiche Mengen von gelöstem Chlorcalcium zugefügt; es bildeten sich sogleich zwei Niederschläge, welche getrennt auf zwei Filter von demselben Papier und demselben Gewicht gebracht wurden. Die beiden sorgfältig ausgewaschnen, zuerst an freier Luft und dann in der Leere getrockneten Niederschläge wurden mit der nämlichen Wage gewogen, welche zum Aequilibriren der beiden leeren Filter gedient hatte.

Der ulminsaure Kalk derjenigen Flüssigkeit, welche zur Vergleichung aufbewahrt worden war, wog 2,600 Grm. mehr als der andere ulminsaure Kalk.

Der zur Vergleichung dienende ulminsaure Kalk 5,700 Grm.

Der zum Versuch angewandte ulminsaure Kalk 3,100 Grm.

Es haben also 0,590 Grm. dieses Salzes 0,130 Grm. schwefelsauren Kalk = 0,053 Grm. Kalk gegeben, folglich hat das zum Begiessen der Kresse angewandte ulminsaure Ammoniak 2,367 Grm. Ulminsäure verloren, so wie sie sich im getrockneten ulminsauren Kalk findet.

Dieser Versuch so wie die Versuche von Soubeiran scheinen mir die Absorption der löslichen Ulmate während der Absorption und zugleich ihre Nützlichkeit zu beweisen.

LXIX.

Die Pikrinsäure als gelber Farbstoff.

Von

J. Girardin in Rouen.

(*Journ. de pharm. et de chim.* **XXI, 30.**)

Guinon, Färber zu Lyon, wendet seit 1847 diese Säure im Grossen an, um helle Farben bis zur Nuance des Schwefel- und hell Citrongelben auf Seide zu erhalten.

Die billigste Darstellungsweise der Pikrinsäure ist die von Laurent 1841 veröffentlichte, welche darin besteht, dass 10 Theile Steinkohlentheeröl oder Phenylhydrat mit 12 Theilen gewöhnlicher Salpetersäure behandelt werden. Guinon verfährt hierbei auf folgende Weise:

In einer Schale, welche wenigstens das Dreifache des Volumens der angewandten Stoffe fassen muss, werden zuerst drei Theile käufliche Salpetersäure von 36° bis zu 60° C. erhitzt; nachdem die Schale vom Feuer entfernt ist, wird in die Säure mittelst einer Art von Pipette nach und nach ein Theil Steinkohlentheeröl gegossen. Es erfolgt dadurch eine lebhafte Reaction, Erhitzen der Masse und Entwickelung mit Aufbrausen von Kohlensäure und Stickstoffoxyd.

Wenn die Flüssigkeit überzusteigen droht, hört man mit dem Zusatz des Oeles auf und mässigt die Temperatur durch den Zusatz von etwas kalter Säure. Ist alles Oel, was zur Umwandlung bestimmt ist, verbraucht, so hat sich der grösste Theil bereits in Pikrinsäure umgewandelt; es bleibt aber noch viel in einem intermediären Zustande, als eine röthliche, harzige Masse. Zur vollständigen Umwandlung werden drei neue Theile Salpetersäure hinzugefügt; die Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt und bis zur Syrupsconsistenz verdampft; man muss sich hüten, die Masse austrocknen zu lassen, da sie sich sonst entzünden und verbrennen würde.

Man kann auch die Pikrinsäure bereiten, wenn ein Theil Steinkohlenöl mit zwei Theilen Salpetersäure in der Kälte behandelt wird.

Auch hier findet Wärmeerzeugung, Kohlensäure- und Stickstoffoxyd-Entwickelung statt; aber das Aufbrausen ist weniger lebhaft als im ersten Falle, es erzeugen sich weniger salpetrigsaure Dämpfe und man erhält so eine zähe harzige Masse, welche in der Wärme mit Salpetersäure behandelt und wie vorher verdampft werden muss.

Die in beiden Fällen erhaltene syrupartige Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer teigigen, gelblichen Masse, deren Gewicht ohngefähr den sechsten Theil der angewandten Stoffe ausmacht. Sie besteht aus Pikrinsäure, etwas Harz und Salpetersäure. Durch Kochen der Masse mit Wasser wird die Pikrinsäure gelöst und beim Erkalten krystallinisch ausgeschieden. Zwei oder drei Krystallisationen geben sie fast rein; um sie chemisch rein darzustellen, muss sie mit einer Base, z. B. Ammoniak, verbunden, und durch eine Säure (Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure) gefällt werden; sie wird dann umkrystallisirt. Nach diesem Verfahren bildet die Pikrinsäure durchsichtige, hell citronengelbe Krystalle.

Für die Verwendung in der Färberei ist es nicht nöthig, das Verfahren so weit auszudehnen, da eine absolute Reinheit nicht nöthig ist; man kann sich folgenden Verfahrens bedienen: Wenn man die teigige Masse erhalten hat, wird sie zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure mit kaltem Wasser gewaschen. Der Rückstand wird dann in kochendem Wasser gelöst, dem Schwefelsäure (100 Grm. ohngefähr auf ein Hectoliter Wasser) zugefügt wird, um die harzige, die Pikrinsäure begleitende Masse zu trennen. Die Gegenwart dieses Stoffes würde der Seide einen unangenehmen Geruch ertheilen und die Farbe trübe und röthlich machen. Man erhält so eine Auflösung einer hinreichend reinen Pikrinsäure, welche mit einer, zur Hervorbringung der gewünschten Nuance nöthigen Menge Wasser verdünnt, sofort zum Färben angewendet werden kann. Es ist kein Zwischen- oder Bindemittel zur Vereinigung des Farbstoffes mit der Säure nöthig. Damit die Verbindung gleichmässig vor sich gehe, muss eine Temperatur von 30 oder 40° C. angewandt werden. Die mit Pikrinsäure gefärbte Seide wird aus dem Bade herausgenommen und ohne zu waschen in die Trockenstube gebracht.

Zufolge einer brieflichen Mittheilung eines Herrn Lemoine in Paris wendet Guinon in Lyon nicht die Krystalle der Pikrinsäure an, sondern unmittelbar die aus dem Steinkohlentheer entstehende gelbfärbende Flüssigkeit, da es schwierig ist, Krystalle aus jener zu erhalten. Guinon verkauft das Liter jener Flüssigkeit für 20 Fr.

Wegen der Beimischung von fettigen Stoffen erfordert die Anwendung letztrer mehr Arbeit und mehr Kosten, als der Gebrauch der Pikrinsäurekrystalle. Letztre hat Lemoine in grosser Menge und zu einem Preis herzustellen gewusst, welcher ihre Anwendnng gestatten wird.

Ich selbst habe einige Versuche mit der Pikrinsäure angestellt, und Seide, Wolle und Baumwolle gefärbt. Ich erhielt folgende Resultate:

1. Die Seide nimmt sehr schnell in der wässrigen, bis zu 30 oder 40° C. erwärmten Auflösung dieser Säure eine schöne, strohgelbe Färbung an. Zur Erreichung dieser Farbe hatte ich 6,84 Grm. krystallisirte Säure auf 1 Kilogrm. Seide nöthig.

Aber diese, ohne Mitwirkung eines Beizmittels gefärbte Seide giebt einen grossen Theil ihrer Farbe an das zum Waschen angewandte Wasser ab.

Wird die Seide vorher mit einer Mischung von Alaun und Cremor tartari gebeizt, so wird die Pikrinsäure viel dauerhafter befestigt, und die gefärbte Seide kann ohne Schaden mehrmals gewaschen werden. Die Farbe widersteht indessen in allen diesen Fällen der Einwirkung schwacher Säuren, schwacher Alkalien und des Chlorkalks nicht. Sie verträgt ziemlich gut die Einwirkung der Luft und der Sonne.

2. Die Wolle verhält sich wie die Seide, nur nimmt sie eine intensivere, schön citrongelbe Färbung an. Zu dieser Färbung sind 3,73 Grm. Pikrinsäure auf 1 Kilogrm. Wolle nöthig.

Die Farbe ist beim Waschen nur dann dauerhaft, wenn die Wolle vorher mit Alaun und Cremor tartari gebeizt ist. Sie verändert sich an der Luft und im Sonnenlichte nicht, verträgt aber nicht die Einwirkung chemischer Mittel.

3. Gebeizte oder nicht gebeizte Baumwolle nimmt im Pikrinsäurebade keine Färbung an.

Es folgt aus diesen Versuchen:

1. Dass die Pikrinsäure für Seide und Wolle ein sehr reicher Farbstoff ist;

2. dass diesen Geweben ohne Beeinträchtigung ihrer Geschmeidigkeit durch sehr einfaches Verfahren schöne gelbe Nüancen ertheilt werden können;

3. dass, um diese gefärbten Gewebe beim Waschen dauerhaft zu machen, sie vorher mit Alaun und Cremor tartari gebeizt sein müssen;

4. dass die Farben der Pikrinsäure sich gut an der Luft und der Sonne halten, dass sie aber nicht der Einwirkung chemischer Mittel, Säuren, Alkalien, Bleichflüssigkeiten widerstehen;

5. dass sie aber nichtsdestoweniger in der Seiden- und Wollenfärberei, vorzüglich wenn ihr Preis nicht sehr hoch sein wird, sehr gute Dienste leisten wird;

6. dass sie nicht zum Färben der Baumwolle und anderer pflanzlicher Gewebe benutzt werden kann.

Ich füge noch hinzu, dass Lemoine die krystallisirte Pikrinsäure im Handel für 25 Fr. das Kilogrm. liefert. Bei diesem Preise wird ein Kilogrm. Seide 1 Fr. 72 C., und ein Kilogramm Wolle 0 Fr. 93 C. zu färben kosten.

LXX.

Ueber die künstliche Darstellung mehrerer Mineralien.

Von

Becquerel.

(*Compt. rend. XXXIV*, 29.)

Wenn bei den gewöhnlichen chemischen Operationen die Körper auf einander wirken sollen, so pflegt man sie zu pulvern, in einer Flüssigkeit aufzulösen oder zu schmelzen; es ist dann fast unmöglich, die Wirkung von Zersetzung und Wiederbildung, welche von langsamen Einwirkungen, wie die Natur uns viele Beispiele liefert, herrühren, eben so wie die electri-

schen Wirkungen zu beobachten, welche durch die unmittelbare Berührung dieser Körper hervorgerufen werden und in gewissen Fällen dazu beitragen können, dass die ersteren energischer werden. Die Chemie unterscheidet sich demnach von der bei langsamen Einwirkungen angewandten Electrochemie dadurch, dass diese der Electricität bedarf, um die Affinität hervorzurufen oder energischer zu machen, und dass sie die Gegenwart dreier Körper erfordert, von denen der eine wenigstens sich im festen und der andere im flüssigen Zustande befinden muss. Auf diese Weise habe ich stets die Electrochemie betrachtet, welche Mittel zur Analyse und Synthese liefert, von denen die Analyse Gebrauch machen kann. Diese Art von Untersuchungen haben noch den Vortheil, die Bedingungen zu zeigen, welche Auflösungen, die eine oder mehrere Verbindungen enthalten, zu ihrer Einwirkung auf unlösliche, mit ihnen in Contact befindliche Körper nöthig haben.

Die langsamen Einwirkungen, welche besonders meine Aufmerksamkeit auf sich lenkten, sind diejenigen, welche ihre Thätigkeit begannen, als die Gesteine, die metallischen Körper und andere, welche die Gänge und Lager ausfüllen, mit den mineralischen Wässern in Contact traten, welche aus allen Theilen des Innern hervorkamen.

Die Zeit wurde dann ein Element für das Wachsen der gebildeten krystallisirten Substanzen. Die Natur verfügt über dieses Element unendlich, während wir in unseren Laboratorien auf enge Gränzen angewiesen sind, die indessen zur Erlangung deutlicher Wirkungen genügen, wie die Resultate zeigen werden, welche ich in einem Zeitraum von 7 Jahren, aus den 1845 begonnenen Untersuchungen über die künstliche Darstellung der Mineralien erhalten habe. Ich werde von den Verfahren, welche mir die Erzeugung von Mineralien auf nassem Wege und durch langsame Einwirkungen gestatteten, die folgenden erwähnen, welche ich bereits 1845 beschrieben habe.

Erstes Verfahren. Dieses Verfahren besteht darin, dass man eine Kieselsäure- oder Thonerde-Auflösung in Kali oder Natron auf ein oxydirbares Metall, um welches ein Kupfer- oder Platindraht gewickelt ist, einwirken lässt. Das Ganze befindet sich in einer mit Kork verschlossenen Flasche und wird der Ruhe überlassen.

Im Jahre 1845 wurde ein Apparat vorgerichtet, welcher eine amalgamirte, mit Kupferdraht umwickelte Zinkplatte und eine Kieselsäureauflösung in Kali, welche am Aräometer 22 Grad zeigte, enthielt. Das Wasser wurde unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von sich lösendem Zinkoxyd zersetzt. Nach 14 Tagen bemerkte man auf der Zinkplatte sehr kleine regelmässige Oktaeder, welche aus

$$ZnO, HO$$

bestanden.

Die Grösse dieser Krystalle vermehrte sich mit der Zeit, ohne jedoch eine gewisse Gränze, ohngefähr 1 Millimeter Seite, zu überschreiten.

Alkalische Auflösungen, welche 20—25 Grad des Aräometers nicht überschritten, zeigten sich am geeignetsten, deutliche und grosse Krystalle hervorzubringen. 1845 wurden noch andere Apparate vorgerichtet, indem das Kupferzinkpaar durch ein Kupferbleipaar ersetzt und eine alkalische Auflösung von 25 aräometrischen Graden angewandt wurde. Das Blei wurde allmählich angegriffen, das gebildete Oxyd löste sich und schied sich nach der Sättigung langsam an der Oberfläche der Bleiplatte in Krystallen als wasserfreies Oxyd aus (PbO).

Diese Krystalle, von denen einige mehrere Millimeter Seite haben, sind durchsichtig, von grünlicher Farbe, und geben beim Zerreiben ein gelbliches Pulver. Sie sind mit einander verwachsen und lassen nur einen Theil ihrer Enden erkennen. Diese Krystalle gehören zum graden rhombischen Prisma.

Zweites Verfahren. Zufolge electrochemischer Betrachtungen wurde ich darauf geführt, Schwefelblei oder Bleiglanz (PbS) auf eine gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und Chlornatrium, die mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, einwirken zu lassen, um die Bildung verschiedener in der Natur vorkommender Bleiverbindungen zu veranlassen.

Im Mai 1845 machte ich mehrere Mischungen von Bleiglanz mit Gemischen von Chlornatrium und schwefelsaurem Kupferoxyd, welche bis jetzt sich selbst überlassen wurden. In dem Zeitraum von sieben Jahren wurden folgende Producte sowohl auf den Stücken des Bleiglanzes, als auf dem Boden und an den Wänden des Gefässes gebildet:

1) Chlornatrium in cubischen, cubo-oktaedrischen und selbst in oktaedrischen, gut ausgebildeten und durchsichtigen Krystallen. Sie hatten von einigen Millimetern bis zu 1 Centimeter Seite.

2) Chlorblei in etwas gelblichen, sehr reinen Nadeln und Würfeln.

3) Schwefelsaures Bleioxyd in keilförmigen Oktaedern, mit mehreren Modificationen, welche vollkommen denen des Bleisulphates von Anglesea gleichen.

4) Chlorsulphat in Nadeln.

5) Basisches Chlorblei in mikroskopischen, zwischen den übrigen Producten zerstreuten Krystallen.

6) Schwarzes Schwefelblei ohne irgend eine sichtbare Krystallisation.

Alle diese Producte, welche die Stücken des Bleiglanzes bedecken, geben diesen letzteren das Ansehen der Stücke, welche wir aus den Erzgängen erhalten.

Wenn sich in gewissen Apparaten nur Krystalle von Chlorür und Chlorosulphat, in andern von Chlorür und Sulphat von Blei gebildet hatten, so rührte diess ohne Zweifel von den Verhältnissen des schwefelsauren Kupferoxyds und des Chlornatriums, und von der Dichte der Auflösung her.

Ich fand wirklich, dass in einer gesättigten Auflösung von Kochsalz und schwefelsaurem Kupferoxyd, welche mit dem Dreifachen ihres Volumens Wasser verdünnt war, und in die ein Voltaisches Paar aus einem von einem Platindraht umwickelten Stück Bleiglanz tauchte, nach sieben Jahren eine beträchtliche Menge von cubischen Krystallen von Chlorblei ohne andere Producte gebildet worden waren. Ich hatte auch in die nämliche Auflösung ein Stück zweibasisches kohlensaures Kupferoxyd (Malachit) hineingethan; es waren darauf ebenfalls Würfel von Chlorblei, etwas grösser als die auf dem Bleiglanz befindlichen, abgesetzt worden.

Nichts widerstreitet, dass die beschriebenen Reactionen auch in der Natur vor sich gehen. In der That sättigt sich das Regenwasser, was in die Gänge und in die aus Metallverbindungen bestehenden Lager eindringt, zuweilen mit Chlornatrium und schwefelsaurem Kupferoxyd, was von der Zersetzung von Kupferkiesen herrührt. Die entstandenen Auflösungen wirken bei ihrer

Berührung mit dem Bleiglanz langsam auf denselben ein und veranlassen die Bildung der verschiedenen oben angeführten Verbindungen.

Nach dem erwähnten Verfahren gelang es mir, zwei andere Verbindungen zu erhalten, unter andern das Bleicarbonat (PbO, CO_2).

In eine gesättigte, ohngefähr drei Deciliter betragende Auflösung von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kupferoxyd wurde zur Bildung eines Voltaischen Paares eine 4 Centimeter lange und 2 Centimeter breite, mit Platindraht umwickelte Bleiplatte gestellt; das Ganze wurde sieben Jahre in einem lose verschlossenen Glase sich selbst überlassen. Das Blei oxydirte sich allmählich auf Kosten des Sauerstoffes der Luft. Das gebildete, in Wasser etwas lösliche Oxyd reagirte auf das kohlensaure Kupferoxyd, und es bildete sich Kupferoxydhydrat und Bleicarbonat (PbO, CO_2). Das Carbonat bedeckte in sehr kleinen Krystallen die Bleiplatte; ihre Form scheint mit der des natürlichen Bleicarbonats übereinzustimmen.

Ich habe auch krystallisirten kohlensauren Kalk ($CaOCO_2$) erhalten. Zu diesem Zwecke wird ein Kalksalz, das in Wasser wenig löslich und in der Natur sehr verbreitet ist, wie der Gyps, mit einer Auflösung von doppeltkohlensaurem Natron, welche Verbindung in einigen Mineralwässern enthalten ist, zersetzt. Man bringt in eine Auflösung dieses Salzes Platten von Gyps (Gyps vom Montmartre); diese Platten verlieren bald ihren Glasglanz und bedecken sich mit kleinen rhombischen Krystallen, welche zur Grundform des Kalkspaths gehören. Diese Krystalle sind häufig mit Streifen bedeckt, welche die drei Hauptspaltungsflächen des primitiven Rhomboeders anzeigen. Im Augenblick der Berührung löst sich der Gyps und wirkt sofort auf das Bicarbonat. Es entwickelt sich Kohlensäure, welche theilweise, je nach dem Verschlusse des Gefässes in Lösung bleibt; es bilden sich schwefelsaures Natron und kohlensaurer Kalk in der Weise, dass die Platten, welche sich vom Gyps ablösen, aus kleinen aneinanderhängenden Rhomboëdern bestehen. Man kann daher nicht annehmen, dass ihre Bildung einzig einer gewöhnlichen doppelten Zersetzung zuzuschreiben sei. Es ist wahrscheinlich, dass die auflösende Wirkung der in Lösung befindlichen Kohlensäure thätigen Antheil an dieser Bildung nimmt. Die so eben

beschriebenen Erscheinungen zeigen sich vorzüglich bei schwachen Auflösungen von Bicarbonat (2 Aräometergrade).

In einer andern Arbeit werde ich die verschiedenen unlöslichen und krystallisirten Verbindungen des Kalkes, welche man auf diese Weise erhält, kennen lehren.

Die in dieser Abhandlung mitgetheilten Thatsachen machen uns mit zwei Mitteln bekannt, durch welche eine gewisse Anzahl unlöslicher krystallisirter Verbindungen, ähnlich den in der Natur vorkommenden, hervorgebracht werden kann. Das erste besteht darin, einen Körper langsam in einer Auflösung zu oxydiren, auf deren Bestandtheile das gebildete Oxyd einwirkt; es entstehen dadurch Oxyde und verschiedene unlösliche krystallisirte Verbindungen. Das zweite gründet sich auf die langsamen Reactionen, welche stattfinden, wenn eine sehr wenig lösliche Verbindung mit einer Auflösung zusammengebracht wird, welche mehrere Verbindungen enthält, durch welche eine doppelte Zersetzung stattfindet. In diesem Falle bilden sich unlösliche krystallisirte Verbindungen.

LXXI.
Ueber die Krystallisation auf trocknem Wege.

Von

Ebelmen.

(Auszug vom Verfasser.)

(*Compt. rend. tom.* 33. 525.)

In meinen früheren Versuchen über die Krystallisation auf trocknem Wege*) wandte ich Substanzen saurer Natur als Lösungsmittel an: nämlich Borsäure, Borax, saure phosphorsaure Alkalien. In meinen neueren Versuchen bediente ich mich der basischen Körper, der Alkalien, zu Lösungsmitteln. Diese Körper haben bekanntlich die doppelte Eigenschaft, bei Temperaturen,

*) S. d. J. 43, 472 und 54, 143.

welche unsere Oefen leicht erreichen, flüssig zu werden, und sich bei eben derselben Temperatur in offenen Gefässen gänzlich zu verflüchtigen. Alle Versuche, welche ich in dieser neuen Richtung unternahm, bestanden darin, die zu krystallisirenden Körper in einem stark mit Alkali übersättigten Silikat zu lösen, und das Ganze einer hohen Temperatur, wie der der Porcellanöfen, zu unterwerfen. Die Gegenwart der Kieselsäure war nöthig um dem Geschmolznen eine gewisse Beständigkeit zu geben, die den Krystallen die erwünschte, deutliche Entwickelung gestattete.

Nach diesem Verfahren habe ich verschiedene krystallinische Verbindungen dargestellt, unter andern den Peridot, Perowskit oder titansauren Kalk, Rutil und die Beryllerde. Von den beiden ersteren Körpern habe ich die krystallographischen und chemischen Eigenschaften bereits früher mitgetheilt*).

Die erhaltenen Krystalle des Rutils sind durchsichtig, schön roth und stimmen in ihrer Form mit denen des natürlichen Rutils überein; ihr spec. Gew. = 4,26.

Die erhaltenen Krystalle der Beryllerde waren hinreichend deutlich und gross, um sie am Goniometer zu messen. Sie bilden sechsseitige Prismen, durch eine sechsflächige Pyramide begrenzt. Der Zuspitzungswinkel auf den Seitenflächen des Prisma's ist 151° 22′.

Man ersieht, dass das Krystallsystem der Beryllerde mit dem der Thonerde übereinstimmt. Die beiden Basen sind isomorph. Die Krystalle des Korunds bieten in der That sehr häufig die Flächen eines gleichschenkligen Dodekaeders dar mit der Bezeichnung e^2 und dem Neigungswinkel der Seitenfläche des hexagonalen Prismas von 151° 10′.

Die Dichte der krystallisirten Beryllerde ist 3,058. Ihr Atomvolumen würde nach der Formel Be_2O_3 = 155 sein. Das der Thonerde liegt sehr nahe und ist gleich 160.

Die krystallisirte Beryllerde hat eine dem Korund vergleichbare Härte, ritzt den Quarz sehr leicht und deutlich den Smaragd.

Sie wird von Säuren nicht angegriffen, ausser von concentrirter und kochender Schwefelsäure, welche sie etwas löst. Saures schwefelsaures Kali löst sie leicht.

Die Isomorphie der Beryllerde mit der Thonerde scheint.

*) D. J. Bd. 54, 162 und flg.

mir alle Zweifel zu beseitigen, welche über die wahre Formel dieser Erde herrschten.

Ich erwähne hier noch das Princip und die Anwendungen einer andern Methode der Krystallisation auf trocknem Wege: *der Krystallisation durch Fällung.*

Bekanntlich wird eine grosse Anzahl von Metalloxyden auf nassem Wege erhalten, wenn eine Salzlösung durch eine stärkere Base gefällt wird. Die Oxyde schlagen sich häufig mit dem Fällungsmittel oder mit andern Oxyden nieder, welche sich gleichzeitig in Auflösung befanden. Ich glaubte, dass ein analoges Verfahren auf trocknem Wege ausgeführt werden könnte, wenn die wässrigen Lösungen durch schmelzende Silicate oder Borate ersetzt würden. Ich werde die auf diese Weise erhaltenen Resultate mittheilen.

Lässt man grosse Stücken von Kalk auf borsaure Magnesia einwirken, so schlägt sich die Magnesia in durchscheinenden Krystallen nieder, die zuweilen gross genug sind, um mit blossem Auge unterschieden zu werden, und gewöhnlich die Flächen des Würfels und die des regelmässigen Oktaeders darbieten. Ihre Dichte ist = 3,636. Ihre Härte ist fast gleich der des Feldspaths. Von sehr verdünnten Säuren werden sie nicht angegriffen. Beim Auflösen in Schwefelsäure bestätigte sich, dass sie aus vollkommen reiner Magnesia gebildet waren.

Bekanntlich ist die natürliche Magnesia vor Kurzem von Scacchi unter den Mineralien des Somma gefunden und mit dem Namen Periklas belegt worden. Ihre Eigenschaften gleichen der der künstlich krystallisirten Magnesia. Sie krystallisirt in regelmässigen Oktaedern und hat drei rechtwinklige Spaltungsflächen. Ihre Härte ist = 3,75. Der Periklas ist von grüner Farbe und enthält nach den Analysen von Scacchi und Damour 6—8 p. C. Eisenoxydul, von welchem seine Farbe und ohne Zweifel die geringe Zunahme herrührt, um welche sie die Dichte der krystallisirten Magnesia übertrifft.

Die Eigenschaften der krystallisirten Magnesia heben alle Zweifel, welche man noch über die wahre chemische Constitution des Periklas haben konnte, den einige Mineralogen als eine bestimmte Verbindung von Eisenoxyd und Magnesia betrachteten.

Das Verfahren, welches die krystallisirte Magnesia liefert,

kann auch zur Krystallisation des Nickeloxydes, des Kobaltoxyduls und des Manganoxyduls angewendet werden.

Das Nickeloxyd bildet grüne cubo-octaedrische von Säuren fast unangreifbare Krystalle. Ihre Dichte ist = 6,80. Das Atom-Volumen desselben ist mit dem der Magnesia identisch.

Das borsaure Nickeloxyd wird durch Kalk auf trocknem Wege vollständig zersetzt. Wird diese Masse in der Kälte mit Säuren digerirt, so wird der borsaure Kalk ohne Spur von Nickel aufgelöst.

Die Eisensilikate können durch Kalk vollständig zersetzt werden. Die verdünnten Säuren lösen nur kieselsauren Kalk und hinterlassen einen krystallinischen Sand von der Zusammensetzung des Magneteisensteins (Fe_2O_3, FeO).

Lässt man Kalk auf ein vollkommen glasartiges Silikat von Titansäure und Alkali einwirken, so wird die Masse krystallinisch, und die Säuren scheiden daraus einen krystallinischen Sand ab, der hinsichtlich der Form, der Dichte, der Zusammensetzung mit dem titansauren Kalk CaO, TiO_2 oder Perowskit identisch ist.

Dieselbe Reaction auf eine glasartige Verbindung von Kieselsäure, Tantalsäure, Eisenoxyd und Kali angewendet, lieferte krystallinische Verbindungen von tantalsaurem Eisenoxyd und tantalsaurem Kalk, welche den unter den Namen Tantalit und Pyrochlor bekannten Mineralien analog sind.

Ich begnüge mich diese ersten Anwendungen der Fällungsmethode auf trocknem Wege anzuzeigen; sie müssen als der Ausgangspunkt neuer Versuche betrachtet werden.

Bei der Beendigung meiner Abhandlung weise ich auf die Wichtigkeit hin, welche die Erscheinungen der Fällung auf trocknem Wege für die Geologie haben. Die geologischen Beobachtungen begründen in der That, dass die eruptiven Massen, welche zu den verschiedenen Epochen die Erdschichten durchbrachen, nicht durch die Wärme allein so mächtige Wirkungen hervorrufen konnten, die wir mit dem Namen Metamorphismus bezeichnen. Man hat ferner bemerkt, dass die Mehrzahl der pyrogenen Mineralspecies den Contactzonen der eruptiven Gesteine und der Erdschichten, in die sie eindrangen, angehören. Ansehnliche metallführende Lager, die nicht die Form der gewöhnlichen Gänge besitzen, finden wir oft längs dieser Verbindungs-

mir alle Zweifel zu beseiti… …ädigsten das Eisenoxydul ab-
dieser Erde herrschten…

Ich erwähne hi… …keit mit geschmolznen Silikatge-
einer andern Meth… …so müssen, ausser der Schmelzung
der Krystallisati… …es kohlensauren Kalkes, chemische
… …werden, welche denen dieser Abhand-

Bekanntli… …so reichlichen Entwickelungen von Koh-
nassem Weg… …all die vulkanische Thätigkeit begleiten,
Base gefäll… …itige Einwirkung der in Schmelzung befind-
lungsmitt… …ne auf die Kalkgesteine und folglich die
zeitig i… …etamorphischen Erscheinungen in der jetzigen
Verfah… …thun. Die Gegenwart des Eisenoxyduls und
die … …s in den Basalten und in den dem gesättigten
ers… …hen Silikatgesteinen, scheint aus analogen Ur-
sul… …eleitet werden zu können. Die Reactionen der
… …auf *trocknem Wege* müssen in Betracht gezogen wer-
ei… …die Bildung vieler Lager von Mineralien, um die kry-
K… …irten Mineralien, als auch um die Contactbeziehungen zu
… …ren, welche zwischen den Sedimentärgesteinen und den
… …genen Gesteinen, die sie durchdrungen haben, stattfinden.

LXXII.

Ueber eine neue Verbindung von Eisen-Oxyd mit Kali und eine von Eisen-Oxyd mit Natron.

Vom

Fürsten zu **Salm-Horstmar.**

Bei einem Versuche Eisenoxydhydrat durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali von einer kleinen Mangan-Spur zu reinigen, fand ich zufällig, dass sich bei einem gewissen Grad der Hitze, eine messinggelbe Masse bildete und eine fast gleich gefärbte Masse erhielt ich mit kohlensaurem Natron. Auch wenn das Glühen ohne Zutritt der Luft in einer Glasröhre geschieht, bil-… sich die gelbe Verbindung.

Mit vorher geglühtem Eisenoxyd erhielt ich gleichfalls die gelben Verbindungen.

Ich beschreibe erst die Kaliverbindung, dann die Natronverbindung, beide waren mit Eisenoxydhydrat dargestellt.

I. *Die Kaliverbindung.*

Wird so dargestellt, dass man 1 Decigrm. Eisenoxydhydrat, (gleichviel ob es aus Salpetersäure oder aus Salzsäure-Lösung gefällt wurde durch Ammoniak) mit 2 Decigrm. kohlensaurem Kali trocken innigst zusammenreibt und 2 bis 3 Minuten in nicht zu starker Glühhitze erhält oder wenn man das gewaschene Eisenoxydhydrat nass vom Filter nimmt, mit trocknem kohlensauren Kali durchrührt, abdampft, dann innig zusammenreibt und glüht. Zum Glühen bediente ich mich einer Spirituslampe mit Gebläse ohne Gewicht aufzulegen und die Masse lag in einer kleinen Platinschale mit lose über der Masse liegendem Platindeckel, so dass die Ränder der Schale nicht bedeckt waren, weil ich fand, dass die Hitze bei so kleinen Mengen in geschlossenem Tiegel leicht zu stark wird.

1. Die Masse ist nach dem Erkalten *gelb* wie feines Messingpulver, zuweilen zeisiggelb, von losem Zusammenhang, kaum etwas gesintert. Wird sie im geschlossenen Tiegel bei zu starker Hitze dargestellt, so ist die Farbe rothbraun, wird aber beim Uebergiessen mit Wasser beinah messinggelb aber nicht so rein.

2. Mit kaltem Wasser übergossen, bleibt sie Anfangs gelb, aber in einer Viertelstunde wird sie braunroth, auch wenn sie in luftleeren Raum oder unter eine Glasglocke mit Aetzkalk gesetzt wird. Von heissem Wasser wird die Masse gleich zersetzt und roth. Das kalte Wasser löst nur kohlensaures Kali, kein Eisen.

3. Mit Alkohol übergossen hielt sich die gelbe Farbe in verkorkter Flasche über 24 Stunden und der Alkohol löste etwas *Kali* auf. In mit Wasser zu gleichen Theilen verdünntem Alkohol stellte sich die rothe Färbung in 15 Minuten ein.

4. Mit neutraler essigsaurer Kalilösung zersetzt sich die Verbindung bald und wird braun.

5. In gesättigter Salmiak-Lösung zersetzt sie sich nicht in 24 Stunden, nur das kohlensaure Kali löst sich. Die hierdurch

von kohlensaurem Kali gereinigte gelbe Verbindung ist undurchsichtig und unter dem Microscop *nicht* deutlich krystallinisch, aber beim Suspendiren in der Salmiaklösung bemerkt man im Sonnenschein ein deutliches Glitzern der gelben Theilchen, was für krystallinische Structur spricht. Wird die gelbe Masse aber auf dem *Filter* mit gesättigter Salmiaklösung gewaschen, so wird sie in einer halben Stunde braun.

6. Im directen Sonnenlichte färbt sich die gelbe Masse bald rostroth.

7. Wässriges Ammoniak verändert Anfangs die Farbe der Masse nicht, aber bald nachher wird sie rostroth, beim Erhitzen augenblicklich. — Einmal erhielt ich mit kaltem Ammoniak eine blass weinrothe Färbung der Flüssigkeit, was später nicht wieder gelang.

8. Kalilauge zersetzt den Körper bald.

9. Verdünnte Salpetersäure verändert Anfangs die gelbe Farbe nicht, nach 15 Minuten erscheint die rothe Färbung. Concentrirte Säuren zersetzen sie bald und Salzsäure löst sie leicht in der Kälte, Salpetersäure leicht in der Wärme und wenn die Masse schon vorher zersetzt die rothe Farbe hat, so löst sich das ausgeschiedene Eisenoxyd leicht in heisser Salpetersäure, was bei wasserfreiem Oxyd nicht so der Fall sein würde.

10. In der Luft wird sie bald feucht und dann rostroth.

11. Eine höhere Oxydationsstufe als die des Oxydes fand ich nicht darin, indem ich die gelbe Masse fein gepulvert in ausgekochtem erkalteten Wasser gegen Zutritt der Luft geschützt, 3 Viertelstunden mit einem Strom von schwefligsaurem Gas behandelte, wo sich eine Lösung von Eisenoxydulsalz bildete (wahrscheinlich unterschwefelsaures Salz). Salzsaurer Baryt gab einen zu unbedeutenden Niederschlag.

12. Die eigentliche gelbe Verbindung, durch gesättigte Salmiaklösung von dem kohlensauren Kali befreit, giebt mit Salzsäure *keine* Gasentwickelung.

13. Wird die gelbe Masse so dargestellt, dass man *glühendes* feines Eisen-Oxydpulver mit unmittelbar vorher geglühten noch sehr heissem kohlensauren Kali überschüttet und nun zusammenschmilzt, so sieht man während des Schmelzens Gasentwickelung, die Masse ist beim Erkalten noch nicht gelb, giesst man aber Wasser darüber so erscheint die gelbe Farbe der Verbindung.

14. Durch Glühen der mit 5 Decigrammen kohlensaurem Kali und 5 Decigrammen trocknem Eisenoxydhydrat dargestellten gelben Masse in einem Strom von Wasserstoffgas in einer Kugelröhre, wird nur ein Theil zersetzt, der mit dem Glase in Berührung ist und damit zusammenschmilzt, die darüber liegende Hauptmasse *bleibt gelb* wie vorher. Nur auf dem Boden der Glaskugel findet sich reducirtes Eisen angeschmolzen am Glase, weshalb sich nur sehr wenig Wasser bildet. Ein weisser Rauch kam aus der Kugelröhrenspitze, der sich aber nicht an den Glaswänden der zum Auffangen des Wassers bestimmten kleinen Glaskugel anschlug und weder alkalisch noch sauer reagirte, auch gab er keinen Beschlag an kaltem Metall. — Alkohol zog aus der so behandelten Masse viel Aetzkali und mit gesättigter Salmiaklösung, wenig zugesetzt, erhitzt sie sich stark und indem hierdurch die gelbe Verbindung augenblicklich sich zersetzte, wurde sie rostroth mit Ausnahme der reducirten Eisentheilchen an der Glaswandung.

Analyse.

Die zur Analyse genommene Portion wurde folgendermaassen dargestellt.

1 Decigrm. trocknes Eisenoxydhydrat in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, gut gewaschen, wurde nass vom Filter genommen, in einer Platinschale mit 2 Decigrammen kohlensaurem Kali vermischt, durchgerührt bis alles kohlensaures Kali aufgelöst war, dann in gelinder Wärme eingetrocknet, fein zusammengerieben und 3 Minuten über der Spirituslampe mit Gebläse in der Platinschale mit über der Masse liegendem Platindeckel geglüht.

Die hierdurch erhaltene gelbe Masse von 0,2555 Grammen wurde in gesättigter kalter Salmiaklösung fein zertheilt und mit dem Glasstäbchen zerrieben, das Suspendirte auf ein Filter gegeben, dieses rasch einigemal wiederholt und der Rest auf das Filter gebracht. Länger wie 15 Minuten durfte die Operation nicht dauern, weil die Masse sonst einen rostgelben Stich auf dem Filter annimmt.

Diese rasche Zersetzung *auf dem Filter* war der Grund, weshalb eine so kleine Menge der Verbindung zur Analyse ge-

nommen wurde, um das Auslaugen möglischt rasch beendigen zu können. —

Die ausgelaugte gelbe Verbindung mit dem Filter im Becherglase mit Salzsäure übergossen (wo sie sich ohne Gasbläschen rasch löste), das Filter gewaschen und die ganze Lösung mit Ammoniak gefällt gab:

0,076 Grammen Eisen-Oxyd.

Das Filtrat gab:

0,0555 Gramm Chlor-Kalium = 0,0351 Gramm Kali.

Die gelbe Verbindung besteht hiernach aus:

Eisenoxyd	68,4068 =	20,52 Sauerstoff	Der Sauerstoff des Kalis verhält sich zu dem des Eisen-Oxydes wie 1 : 3,83 oder wie 1 : 4.
Kali	31,5931 =	5,35 „ „	
	99,9999		

II. Die Natronverbindung.

Sie wird auf gleiche Weise erhalten wie die Kaliverbindung. Die Farbe ist nur sehr wenig verschieden, etwas matter. Die Eigenschaften beider Verbindungen sind nahe übereinstimmend.

Die Natronverbindung lässt sich auch mit *geglühtem Oxyd* darstellen, sowohl mit wasserhaltigem als mit frisch geglühtem wasserfreien kohlensauren Natron. (Ich fand dabei die auffallende Erscheinung, dass wenn *frisch geglühtes* kohlensaures Natron mit *Eisen-Oxyd*, das in fein gepulvertem Zustande einige Zeit in einer Papierkapsel gelegen hatte, zusammengerieben, die Masse in der Reibschale *ganz feucht* wird beim Zusammenreiben.) Wird das kohlensaure Natron erst geschmolzen und das geglühte Oxyd als feines Pulver fast noch glühend in das im feurigen Fluss befindliche kohlensaure Natron geworfen, und im bedeckten Tiegel kurze Zeit in dieser Temperatur erhalten, dann nach dem Erkalten mit Wasser übergossen, so erscheint die *gelbe* Verbindung, nur mit etwas Oxyd gemengt, wenn die Schmelzung zu kurz dauerte.

Die Natronverbindung zersetzt sich etwas langsamer in kaltem Wasser, aber auf dem Filter gewaschen, zersetzt sie sich sehr rasch mit rother Färbung.

In directem Sonnenlicht verändert sich die gelbe Farbe nicht. Krystallinische Bildung konnte ich nicht bemerken. Sie ist gleichfalls undurchsichtig.

Mit gesättigter Salmiaklösung hält sich die Verbindung einige
nden, aber damit auf dem Filter gewaschen, beginnt die Zer-
lsung schon nach 15 Minuten.

Das durch ihre Zersetzung erhaltene rosenrothe Oxyd löste
h bald in heisser Salpetersäure.

Analyse.

Zur Analyse wurde die Verbindung dargestellt aus 0,204
rammen geglühtem wasserfreien kohlensauren Natron und aus
senoxydhydrat, das durch Auflösen von 0,1 Grm. trocknem
xydhydrat in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak erhalten und
ss vom Filter genommen mit dem kohlensauren Natron einge-
ührt und gerade so verfahren wurde wie bei der Kaliver-
ndung.

Die geglühte gelbe Masse wog 0,2411 Grammen. Sie wurde
enfalls mit Salmiaklösung von dem kohlensauren Natron be-
eit wie es bei der Kaliverbindung angegeben ist, aber es blieb
im Suspendiren und Abschlämmen ein braunrother Rückstand
r sich trennen liess, weil er rascher zu Boden sank und die-
r Theil kam deshalb nicht zur Analyse (er wog mit Wasser
waschen geglüht 0,0096 Grm.)

Die gelbe Verbindung gab beim Uebergiessen des Filters
it Salzsäure keine Gasentwickelung. Aus dieser Lösung wurde
halten:

0,0439 Grammen Eisenoxyd.

0,0328 Grm. Chlornatrium = 0,01647 — Natron.

Sie besteht demnach aus:

[illegible]	72,719 = 21,82 Sauerstoff		Der Sauerstoff des Natrons zu dem des Eisenoxydes verhält sich wie 1 : 4,78 oder wie 1 : 5.
[illegible]	27,281 = 4,56 „ „		

Ich theile diese Untersuchung einstweilen so mit, bis es
ir gelingt die Verbindung in grösserem Maassstabe *unzersetzt*
m kohlensauren Alkali zu trennen und alsdann wird sich
ch finden, ob nicht ein Bestandtheil ganz übersehen wurde,
s nicht unwahrscheinlich erscheint, wenn man die durchs
ühen der gelben Masse ausgetriebene Kohlensäure-Menge
it der Menge der Kohlensäure vergleicht, welche der gefundenen
li-Menge entsprechen würde.

Ich bemerke endlich noch, dass auch eine gelbe Verbindung von Eisenoxyd und Kalkerde erhalten wird, wenn man Oxydhydrat mit ätzendem Kalk feucht zusammenreibt und glüht, nur ist die Farbe hier ein sehr mattes Ockergelb und enthält das Oxyd etwas Mangan, so ist die Farbe grünlich. Die Verbindung wird aber augenblicklich roth unter Wasser.

LXXIII.

Ueber das Wolfram.

Von

J. Persoz.

(*Compt. rend. XXXIV*, 135.)

Hinsichtlich der Zusammensetzung des Wolframs herrscht noch viel Ungewissheit. Es ist schon von mehreren Chemikern die Bemerkung gemacht worden, dass zur Erklärung der zahlreichen Eigenthümlichkeiten, welche die Verbindungen des Wolframs in den Reactionen darbieten, noch etwas zu entdecken übrig bleibe. Trotz der in den letzten Jahren veröffentlichten interessanten Untersuchungen über die wolframsauren Verbindungen, findet man, dass ihre Charaktere und ihre Zusammensetzung keineswegs vollkommen festgestellt sind.

In der letzten Zeit war mein Studium besonders auf jene widersprechenden Angaben gerichtet; ich theile hier einige interessante Resultate mit.

Wenn die rohe Wolframsäure, wie sie aus dem Wolfram erhalten wird, mit dem fünf- oder sechsfachen Gewicht Salpeter bei gesteigerten Temperaturen behandelt wird, so werden drei Arten von Salzen erhalten, welche mit verschiedenen Charakteren begabt sind und Säuren enthalten, welche nicht mit einander verwechselt werden können.

Wird das Gemisch bei einer etwas höheren Temperatur als der des Schmelzpunktes des Salpeters erhitzt, so wird nur ein Theil der rohen Wolframsäure angegriffen; die Entwickelung der anfangs erscheinenden Blasen von salpetrigsauren Dämpfen

hört auf, sobald die erste Einwirkung vorüber ist und insofern die Temperatur constant bleibt.

Wird das Produkt dieser ersten Schmelzung mit heissem Wasser behandelt, so erhält man ein Salz A in Auflösung und einen unlöslichen Rückstand x.

Wird dieser Rückstand x mit einem grossen Ueberschusse von Salpeter bei einer Temperatur behandelt, welche etwas niedriger ist, als die, bei welcher sich der Salpeter zersetzt, so wird ein neuer Antheil der rohen Wolframsäure angegriffen und die Anfangs teigige Masse wird sehr flüssig aber nicht durchsichtig. Wenn diese salzige Masse mit kochendem Wasser ausgelaugt wird, so sättigt sich dieses mit dem überschüssigen Salpeter und einer grossen Menge eines Salzes, welches ich mit Salz B bezeichnen will. Nach diesen Auswaschungen bleibt im Wasser, so lange es mit Salpeter gesättigt ist, ein unlöslicher Rückstand, welcher sofort durch das Filter geht, wenn reines Wasser mit ihm zusammen kommt. Diesen Rückstand bezeichne ich als „unlösliches Salz C".

Salz A. Die Auflösung A scheidet, wenn sie sich selbst überlassen wird, den, etwa vorhandenen, überschüssigen Salpeter zuerst aus; alsdann erstarrt sie beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche, je nach der Temperatur und der Reinheit des Salzes, das Ansehen der Borsäure oder des chlorsauren Kalis besitzt. Merkwürdigerweise bestehen diese Krystalle wesentlich aus Salpeter, Wasser und einigen Tausendteln eines Wolframsalzes. Durch kochendes Wasser zersetzen sie sich, reiner Salpeter geht in Auflösung über und ein flockiger Niederschlag scheidet sich aus, welcher nach der Behandlung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und sorgfältigem Auswaschen mit dieser Säure ein mehliges Pulver bildet, das in wasseranziehenden Säuren unlöslich, in Wasser reichlich löslich ist.

Die zur Verjagung der Chlorwasserstoffsäure, zur Trockne verdampfte Lösung, hinterlässt einen weiss-gelblichen Rückstand, welcher sich in reinem Wasser vollkommen wieder löst, und in Lösung im höchsten Grade saure Eigenschaften besitzt.

Diese Säure A röthet stark das Lakmuspapier; ihre Auflösung fällt das salpetersaure Silberoxyd nicht. Durch Zink wird sie reducirt und geht in den Zustand eines niedrigeren, ganz rein blauen Oxydes über. Durch wasseranziehende Säuren ver-

liert die gelöste Säure ihr Hydratwasser, und bildet sofort das vorher erwähnte mehlige Pulver.

Die Auflösung der Säure A verwandelt sich bald in der Leere unter der Luftpumpe in eine krystallinische gelbe Masse, wie der nach dem Schmelzen krystallisirende Schwefel, oder in eine milchweisse Masse, in der sich regelmässige Oktaeder bilden, wenn die Säure sich ihrem reinsten Zustande nähert.

Salz B. Die Auflösung dieses Salzes enthält einen Ueberschuss von Salpeter und wolframsaurem Kali, aus welchem man Wolframsäure und Salze bereiten kann, die in reinem Zustande das Zinnchlorür beständig gelb fällen.

Unlösliches Salz C. Wird dieses Salz mit dem Zweifachen seines Gewichts Aetzkali in der Rothglühhitze behandelt und die geschmolzene Masse mit Wasser wieder aufgenommen, so erhält man einen unlöslichen Rückstand von Eisenoxyd und eine Flüssigkeit, welche mit einem geringen Ueberschusse von Salpetersäure versetzt, beim Kochen einen pulverförmigen milchweissen Niederschlag giebt, welcher noch eine andere von den vorhergehenden verschiedene Säure ist. Diese Säure, welche ich vorläufig mit dem Namen der Säure C bezeichne, kann im freien Zustande wie in allen den Verbindungen, welche ich untersucht habe, niemals mit reinem Wasser behandelt werden, ohne durchs Filter zu gehen. Uebrigens besitzt sie die meisten Eigenschaften der Wolframsäure und löst sich wie diese in Ammoniak und andern ätzenden Alkalien. Sie wird von saurem schwefelsauren Kali angegriffen und wird aus ihren Lösungen durch gewisse Säuren gefällt, durch Wasserstoff nach Belieben zu blauem, zu grauem Oxyd oder zu Metall reducirt. Sie unterscheidet sich indessen von der Wolframsäure durch so bestimmte und bleibende Charactere, dass es unmöglich ist, beide Säuren mit einander zu verwechseln. So z. B. ist sie in ihrem natürlichen Zustande weiss, wird durch die Hitze gelb und geht beim Erkalten in ihren ursprünglichen Zustand zurück. Sie ist in der Chlorwasserstoffsäure unter den Umständen unlöslich, unter welchen sich die Wolframsäure sehr gut löst, und löst sich im Gegentheil in Salpetersäure, wenn unter übrigens gleichen Verhältnissen, die Wolframsäure darin ganz unlöslich ist. Zufolge anderer Charactere scheint sich diese Säure der Niobsäure zu nähern; indessen un-[illegible]let sie sich von dieser durch mehrere sehr wichtige Ei-

nschaften, welche ich mittheilen werde, wenn ich beide Säuren
nach Versuche habe vergleichen können.

Diese drei isolirten Salze halte ich für wohl bestimmt und
schieden, aber sie reagiren zufolge ihrer Mischung so auf
nander, dass dadurch bedeutende Abänderungen in ihren Ei-
nthümlichkeiten entstehen, und diese Abänderungen variiren
lbst je nach dem Verhältniss, in welchem sie gemengt sind.
durch lassen sich alle die widersprechenden Eigenthümlich-
iten der wolframsauren Verbindungen erklären.

Ich werde in einer späteren Abhandlung die weiteren Un-
rsuchungen dieser schwierigen Arbeit mittheilen.

LXXIV.

Ueber das salpetrigsaure Bleioxyd.

Von

Antonio Gomès.

(*Compt. rend. XXXIV*, 187.)

Nach Niklès ist das salpetersaure Bleioxyd mit dem mit
sser krystallisirten salpetrigsauren Bleioxyd isomorph; es sind
er von jenem zur Unterstützung seiner Behauptung weder kry-
allographische Messungen, noch vollständige Analysen dieses
lpetrigsauren Salzes angegeben worden. Die Bildung des letz-
rn Salzes durch die Kohlensäure und die von Peligot unter
m Namen untersalpetersaures Bleioxyd beschriebenen gelben
ättchen, welche Gerhardt als ein basisches Doppelsalz von
trat und Nitrit betrachtet, machte die für das obige Nitrit be-
chnete Zusammensetzung etwas zweifelhaft.

Ich unternahm demnach im Laboratorium Gerhardt's die
llständige Analyse dieser Verbindung.

Nach der Hypothese von Niklès muss jenes Salz 65,4 p.C.
ei enthalten. Alle meine Analysen der vollkommen krystalli-
rten Salze zeigen aber, dass dieselben eine andere Zusammen-
tzung haben, und weniger Blei enthalten. Hinsichtlich des
assers habe ich genau die von Berzelius schon angegebene
enge gefunden. Die Menge des im Salze enthaltenen Stick-
offes ist zu gering, als dass sie bei der Discussion der For-

meln entscheiden könnte. Nur die directe Bestimmung des Bleies kann allein die Frage entscheiden. Folgendes sind meine Analysen:

	1.	2.	3.	4.	5.	Formel v. Niklès.
Blei	63,7	63,7	63,5	63,3	63,3	65,4
Stickstoff	8,3	8,5	—	—	—	8,8
Wasserstoff	0,5	0,6	0,6	—	—	0,6

Die einzige Formel, welche mit diesen Bestimmungen übereinstimmt, ist die eines neutralen Doppelsalzes, bestehend aus 1 Atome salpetersaurem Bleioxyd und 3 Atomen salpetrigsauren Bleioxydes:

$$NO_3Pb, 3NO_2Pb + 2\,Aq.$$

Diese Formel erfordert:

Blei	63,8
Stickstoff	8,5
Wasserstoff	0,6

Man bemerkt, dass dieses Salz das neutrale Salz ist, welches durch die Zersetzung eines ähnlichen, aber basischen Doppelsalzes mittelst Kohlensäure entsteht. Nur ist zu bemerken, dass bei der Zersetzung dieses letzteren gleichzeitig Salpetersäure ausgetreten ist, denn die Auflösung wird durch das Einleiten von Kohlensäure ausserordentlich sauer, und wenn es über Schwefelsäure gelassen wird, so haucht es beständig farblose Dämpfe von Salpetersäure aus.

Es geschieht sogar nur durch diese Salpetersäure, dass sich das Salz in Lösung erhalten kann, denn wenn die Krystalle mit Wasser gekocht werden, so bildet sich eine grosse Menge von zweibasischem untersalpetersauren Bleioxyd, ohne dass irgend eine Gasentwickelung stattfindet.

Die so eben angegebene Zusammensetzung des Salzes, was mit Unrecht als ein einfaches Nitrit betrachtet wurde, ist interessant, da sie vollkommen der mehrerer anderer Verbindungen von salpetersaurem Bleioxyd ähnlich ist, was aus folgenden Formeln ersehen werden kann:

$NO_3Pb, PO_4Pb_3 + 2Aq.$	Doppelsalz von salpetersaurem und phosphors. Bleioxyd (Gerhardt).
$NO_3Pb, NO_2Pb, Pb_2O + Aq.$	Basisches Doppelsalz von salpetersaurem und salpetrigsaurem Bleioxyd (untersalpetersaures Salz nach Peligot).

$NO_4Pb, 3NO_3Pb + 2Aq.$	Neutrales Doppelsalz von salpetersaurem und salpetrigsaurem Bleioxyd (Gomès).
$NO_4Pb, 3PbHO$	Untersalpetersaures Bleioxyd (Doppelsalz von Nitrat und Hydrat).

Man bemerkt, dass bei allen diesen Salzen die Menge des im Nitrat enthaltenen Bleies zu dem in den mit ihm verbundenen Salzen enthaltenen Blei sich verhält wie 1 : 3.

LXXV.

Neue Kobaltverbindungen.

Von

Rogojski.

(*Compt. rend. XXXIV*, 186.)

In Folge der neuen von Claudet beschriebenen ammoniakalischen Kobaltverbindungen*), von denen ein Chlorür eine ganz merkwürdige, von andern Verbindungen abweichende Zusammensetzung hat, wurde ich von Gerhardt veranlasst, Versuche in seinem Laboratorium über diesen Gegenstand anzustellen, in der Absicht, die Zusammensetzung dieses eigenthümlichen Körpers aufzuklären, und neue Thatsachen aufzusuchen, die über seine wahre Natur Aufschluss geben konnten.

Im Laufe dieser Untersuchungen entdeckte ich eine neue von der von Claudet ganz verschiedene Verbindung, welche verspricht, einiges Licht auf das mir gestellte Problem zu werfen. Es ist ein Chlorür, analog den von Reiset entdeckten ammoniakalischen Chlorüren, oder vielmehr den von Gerhardt entdeckten ammoniakalischen Chlorüren des nämlichen Metalls, und es correspondirt den Platinoxydsalzen. Mein neues Chlorür gehört in der That zu den Kobaltoxydsalzen und nicht zu den gewöhnlichen Kobaltoxydulsalzen.

Es krystallisirt in kleinen orangegelben, im Wasser ausser-

---

*) D. J. LIV, 270.

ordentlich löslichen Prismen, während das Salz Claudet's in kleinen carmoisinrothen Oktaedern erscheint und in Wasser fast unlöslich ist.

Zufolge mehrerer Analysen enthält das neue Chlorür

$$Co_2Cl_3, 3N_2H_6.$$

Diese Formel wird verwandelt werden müssen in

$$ClH, N_2H_5co,$$

indem co der Werth von $^2/_3$ Co gegeben wird.

Es ist in der That ein Chlorwasserstoffsalz, welches durch doppelte Zersetzung ein entsprechendes Sulphat, Nitrat, Acetat u. s. w. giebt. Eine characteristische Reaction des nämlichen Chlorürs wird mit dem Platinchlorid erhalten. Wenn die Auflösungen beider Salze gemischt werden, so bildet sich in der Kälte ein gelber Niederschlag, welcher für Platinchlorid-Chlorammonium gehalten werden könnte, der sich aber von diesem dadurch unterscheidet, dass er sich in heissem Wasser löst und nach dem Erkalten in kleinen Prismen krystallisirt. Dieser Niederschlag ist das Chloroplatinat der in meinem neuen Chlorür enthaltenen Base; er besteht aus

$$PtCl_2, ClH, N_2H_5co.$$

Diese Base, welche ich mit Dicobaltinamin bezeichne, stellt ein Doppelmolekül von Ammoniak dar, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch seine aequivalente Menge*) *Cobalticum* ersetzt ist. Sie ist ganz den von Gerhardt und Reiset mit dem Platin erhaltenen Basen analog, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

N_2H_5Pt	Diplatosamin	NH_2Pt	Platosamin,
$N_2H_4Pt_2$	Diplatinamin	$NH\,Pt_2$	Platinamin,
N_2H_5Co	Dicobaltinamin	NH_2Co	Kobaltinamin (unbekannt).

Nach Beendigung meiner Versuche werde ich die Resultate vollständig mittheilen. Uebrigens findet sich meine neue Base nicht angegeben in den beiden kürzlich erschienenen Abhandlungen Fremy's.

*) D. J. LIII, 345.

LXXVI.
Ueber die Anwendung des zweifach chromsauren Kalis zur Eisen-, Braunstein- und Chlorkalk-Probe.

Von
Dr. Schabus.

(A. d. Sitzungsberichten d. kais. Akademie d. Wissenschaften zu Wien.)

Nicht nur für den Fabrikanten, der chemische Producte erzeugt und verwendet, sondern auch für den Handelsmann ist es wichtig, sich in jedem Augenblicke leicht von dem Werthe derselben überzeugen zu können. Aber nur durch die grösstmögliche Vereinfachung der analytischen Methoden gelingt es, diesen im praktischen Leben Eingang zu verschaffen. Daher auch die durch ihre Einfachheit in der Ausführung so ausgezeichneten sogenannten Volumanalysen, bei denen man die Menge des zu bestimmenden Körpers aus dem verbrauchten Volumen einer Normallösung von bekannter Concentration erfährt, immer mehr in Anwendung kommen.

Soll aber eine solche Probe sich allgemeiner Verbreitung erfreuen und von Nutzen sein, so muss vor Allem die anzuwendende Normalflüssigkeit

1. leicht zu bereiten,
2. einmal bereitet für eine grosse Anzahl Proben brauchbar bleiben; sie darf sich also bei längerem Stehen nicht zersetzen.

Das zweifach chromsaure Kali erfüllt diese Bedingungen auf das Vollständigste, denn:

1. kann man sich dasselbe, da es ein gewöhnlicher Handelsartikel ist, sehr leicht verschaffen;
2. ist es wegen der Leichtigkeit, mit welcher es krystallisirt, ohne grosse Mühe rein zu erhalten;
3. unterliegt die Bereitung der Normalflüssigkeit, da man nur eine dem Aequivalente entsprechende Menge zu einem bestimmten Volumen aufzulösen braucht, keiner Schwierigkeit, und

4. behält die einmal bereitete Lösung ihren Titer unverändert bei.

Dieser Eigenschaften wegen habe ich das zweifach chromsaure Kali in der letzten Zeit mit Vortheil zur Eisen-, Braunstein- und Chlorkalk-Probe verwendet, und glaube dasselbe hiezu um so mehr allgemein anempfehlen zu können, als ich mich vielfach überzeugen konnte, dass selbst in analytischen Arbeiten Ungeübte ohne Schwierigkeit gute Resultate damit erhielten.

Im Folgenden will ich die Eisen- und Braunstein-Probe ausführlicher beschreiben, für die Chlorkalk-Probe jedoch, da sie ganz wie beim Braunstein ausgeführt wird, nur die anzuwendenden Gewichtsmengen angeben.

I. Die Eisenbestimmung.

Die gewöhnliche analytische Methode, das Eisen durch eine Säure in Lösung zu bringen und sodann als Oxyd zu fällen, ist schon der vielen Bestandtheile halber, welche die Eisenerze und häufig auch die chemischen Producte enthalten, sehr umständlich und fordert, der vielen dabei anzuwendenden Vorsichtsmaassregeln wegen, eine gewisse praktische Geschicklichkeit von Seite des Operirenden.

Die gebräuchlichste Methode aber, die Eisenerze auf ihren Gehalt zu untersuchen, nämlich die auf trocknem Wege, liefert, so schätzbar die durch dieselbe erhaltenen Resultate in hüttenmännischer Hinsicht sind, doch niemals den Gehalt an reinem Eisen, setzt die Kenntniss vieler Kunstgriffe und überdiess noch einen Ofen, in dem sich eine hohe Temperatur erzeugen lässt, voraus; diese Probe ist daher für den Fabrikanten und Handelsmann nicht anwendbar, und zwar um so weniger, als er es oft mit Verbindungen zu thun hat, die auf diesem Wege gar nicht untersucht werden können; ich will, beispielweise, nur das schwefelsaure Eisenoxydul, das der ausgedehnten Anwendung halber, welche man von demselben in der Färberei macht, einen wichtigen Handelsartikel bildet, anführen.

Die von Margueritte*) angegebene Methode verdient daher, ihrer Einfachheit und leichten Ausführbarkeit wegen, allgemein eingeführt zu werden. Das Princip, welches derselben

*) Dies. Journ. Band XXXVIII, 160.

zu Grunde liegt, beruht auf der Thatsache, dass das Eisenoxydul durch gewisse Oxydationsmittel in Eisenoxyd übergeführt wird. Als Oxydationsmittel aber benützt Margueritte das übermangansaure Kali und erkennt den Zeitpunkt, wann alles Oxydul in Oxyd übergeführt ist, an dem Eintreten einer schwach rosenrothen Färbung, welche sich nach beendeter Operation zeigt.

Da es jedoch schwierig ist, dieses Salz in Krystallen zu erhalten, so ist es nothwendig, um der Lösung desselben den erforderlichen Titer zu geben, mit einer bestimmten Menge Eisendraht, der in Salzsäure zu Chlorür gelöst wird, eine Probe vorzunehmen, was den Uebelstand hat, dass ein dabei begangener Fehler, der von der grösseren oder geringeren Menge fremder Bestandtheile, welche der Draht enthält, herrühren kann, sich auf alle damit vorzunehmenden Proben fortpflanzt. Ein anderer Uebelstand besteht darin, dass das übermangansaure Kali sich beim Stehen zersetzt, der Titer der Flüssigkeit also nach kurzer Zeit verändert wird und daher vor jeder Probe, die einige Zeit nach der Titrirung der Normalflüssigkeit ausgeführt wird, eine abermalige Rectification derselben vorgenommen werden muss. Auch finden mit chemischen Arbeiten weniger Vertraute bei der Bereitung des übermangansauren Kalis Schwierigkeit. Ich suchte daher dasselbe durch ein anderes Salz zu ersetzen, welches die gewünschte Ueberführung des Eisenoxyduls in das Oxyd bewirkt, ohne die unangenehmen Eigenschaften des Mangansalzes zu besitzen. Das zweifach chromsaure Kali ist hiezu in der That vorzüglich geeignet*); die Probe gründet sich auf folgende Gleichung:

$$2\,CrO_3 + 6\,FeO = Cr_2O_3 + 3\,Fe_2O_3.$$

Man braucht daher, um eine richtig titrirte Normalflüssigkeit zu erhalten, nur ein Aequivalent dieses Salzes (das Gewicht in Decigrammen ausgedrückt) also 14,77 Grm. abzuwiegen und in so viel Wasser zu lösen, dass ein Liter Normalflüssigkeit erhalten wird. Das zweifach chromsaure Kali hierzu erhält man einfach durch Umkrystallisiren des im Handel vorkommenden Salzes. Mittelst dieser Normalflüssigkeit wird nun, nachdem

*) Das chroms. Kali wird zu gleichem Zwecke auch von Penny vorgeschlagen. D. J. LIV, 128. D. Red.

die richtige Menge des zu untersuchenden Körpers auf eine oder die andere der unten angegebenen Arten aufgelöst, und etwa vorhandenes Eisenoxyd zu Oxydul reducirt wurde, die Probe dadurch ausgeführt, dass man von der Lösung des zweifach chromsauren Kalis, welche sich in einer 100 Cubikcentimeter fassenden und wenigstens in halbe Cc. abgetheilten Maassröhre befindet, die damit bis zur Nullmarke gefüllt, so viel zur Eisenlösung setzt, bis alles Oxydul in Oxyd übergeführt ist. — Da nur die Lösungen der Oxydul- nicht aber die der Oxydsalze des Eisens mit rothem Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag hervorbringen, so kann der Zeitpunkt, wann die vollständige Umwandlung erfolgt ist, sehr leicht mit Hülfe dieser Verbindung ermittelt werden. Man besprengt zu diesem Behufe einen Porcellanscherben mit einigen Tropfen einer Auflösung des rothen Blutlaugensalzes und bringt, nach jedesmaligem Zusatz der Normalflüssigkeit zur Eisenlösung und gehörigem Umrühren der letzlern, mittelst eines Glasstabes etwas von der Flüssigkeit mit einem dieser Tropfen in Berührung; so lange hiebei eine blaue Färbung desselben eintritt, fährt man mit dem Zusetzen der Normalflüssigkeit fort, tritt diese nicht mehr ein, so ist die Operation vollendet, und die Anzahl der verbrauchten Cubikcentim. Normalflüssigkeit zeigt, je nach der Menge des Körpers, welche zur Probe angewandt wurde, die Procente Eisen oder die einer Verbindung desselben an. — Da die Chromsäure des zweifach chromsauren Kalis durch das Eisenchlorür zu Chromoxyd reducirt und dieses von der überschüssigen Salzsäure gelöst wird, so färbt sich die Flüssigkeit grün. Dieser Umstand erleichtert die Operation bedeutend, denn so lange die morgenrothe Farbe der Probeflüssigkeit beim Eingiessen in die Eisenlösung schnell in die grüne des Chromchlorids übergeht, braucht die Probe mit dem rothen Blutlaugensalze nicht gemacht zu werden; geschieht diess aber nur mehr langsam, so muss man beim Zugiessen der letzteren vorsichtig sein, und nach jedem Zusatz die angegebene Prüfung vornehmen.

In manchen Fällen dürfte es zeitersparend sein, den Gehalt an Eisen bei der ersten Probe nur bis etwa auf 2 Procente festzustellen und die weitere Genauigkeit durch eine zweite zu ermitteln. Geht man, besonders zu Ende der Operation, mit gehöriger Vorsicht zu Werke, so kann sich das auf diese Weise

haltene Resultat, wenn anders die Bürette hinreichend genau theilt ist, bis auf 0,2 — 0,1 % dem wahren Werthe nähern.

Wie aus dem Vorhergehenden zu ersehen ist, wird durch se Probe nur diejenige Menge von Eisen ermittelt, welche h als Oxydul in der Lösung befindet. Es kann aber das sen noch in anderer Form in der Verbindung enthalten sein, shalb man folgende drei Fälle unterscheiden muss:

1. Das Eisen ist entweder metallisch oder als Oxydul in r zu untersuchenden Verbindung enthalten,

2. es kommt neben Oxydul auch noch Oxyd vor, und

3. alles Eisen befindet sich als Oxyd in der Verbindung.

Im ersten Falle hat man weiter nichts zu thun, als das Eisen reh Salzsäure zu lösen, oder das Oxydulsalz auf die später zugebende Weise in Lösung zu bringen, und die Probe nach r beschriebenen Art auszuführen, um die ganze Menge des sens, welche in der zu untersuchenden Verbindung enthalten , zu erfahren. Im zweiten Falle kann man:

a) bloss die Gesammtmenge des in der Verbindung enthalten Eisens zu wissen verlangen, in welchem Falle das vorhanne Oxyd auf die sogleich anzugebende Weise zu Oxydul zu duciren und mit dieser Oxydulsalzlösung die Probe vorzunehm ist; oder man will

b) wissen, wie viel von dem vorhandenen Eisen als Oxydul, e viel als Oxyd vorhanden ist. Um diese beiden Mengen zu führen, muss ausser der unter a angegebenen Probe noch eine eite ausgeführt werden, ohne jedoch das Oxyd früher zu reciren. Die Anzahl der bei dieser zweiten Probe verbrauchten ubikcentimeter Normalflüssigkeit, zeigen die Procente Eisen, elche in der Verbindung als Oxydul vorkommen, an; zieht man ese von der Gesammtmenge des Eisens ab, so giebt der Rest e als Oxyd vorhandenen Eisenprocente an.

Im dritten Falle endlich muss das Oxyd, vor der Ausführung r Probe, zu Oxydul reducirt werden.

Zur Reduction des Eisenoxydes zu Oxydul bedient man sich n besten des metallischen Zinkes, das jedoch eisenfrei sein uss. Dasselbe wird, nachdem eine viel freie Salzsäure enthalnde Lösung des zu untersuchenden Körpers bereitet wurde, Form dünner Bleche in dieselbe gebracht. Das Eisenoxyd ird zu Oxydul reducirt und dadurch die Lösung entfärbt, wenn

nicht andere färbende Verbindungen in derselben enthalten sind; Kupfer und Arsen werden im metallischen Zustande abgeschieden und können nach beendeter Reduction mit dem noch ungelösten Zink durch Filtration von der Eisenchlorürlösung getrennt werden.

In Ermanglung von eisenfreiem Zink muss man eine bestimmte Menge des eisenhaltigen in Salzsäure lösen und mit dieser Lösung eine Eisenbestimmung machen. Die Procente Eisen, welche man auf diese Art findet, müssen dann gehörig berücksichtigt werden. Hätte man z. B. zur Oxydation des durch Auflösen von 4 Grammen unreinen Zinks erhaltenen Eisenoxyduls 10 Cubikcentimeter Normalflüssigkeit verbraucht, so müssten, falls zur Reduction bei einer Probe 2 Grammen desselben verwendet wurden, 5 Cubikcentimeter von der Zahl der verbrauchten abgezogen werden, um den richtigen Eisengehalt zu finden.

Die Reduction, wie Margueritte vorschlägt, mit schwefligsaurem Natron auszuführen, ist nicht empfehlenswerth, da diese Art zu reduciren einerseits des längeren Kochens wegen, welches zur gänzlichen Entfernung der schwefligen Säure unerlässlich ist, bei weitem mehr Zeit in Anspruch nimmt, als die mittelst Zink, und andererseits bei Gegenwart von Arsen und Kupferverbindungen sogar dadurch nachtheilig wirkt, dass arsenige Säure und Kupferchlorür in die Lösung gebracht werden, welche Körper wieder durch Zink entfernt werden müssen; sie ist also nur dann anwendbar, wenn in dem zu untersuchenden Körper Kupfer und Arsen nicht zugegen sind.

Ist die zu untersuchende Substanz in Wasser löslich, so muss man, vor der Vornahme der Probe, zur wässrigen Lösung derselben, Salz- oder Schwefelsäure, die jedoch weder Salpetersäure, Chlor, Jod, Brom oder schweflige Säure noch Eisen enthalten dürfen, setzen. In Wasser unlösliche Körper werden in concentrirter Salzsäure, und wenn es nöthig ist, unter Zusatz von Salpetersäure gelöst. Es ist wohl kaum nothwendig zu bemerken, dass in diesem letzteren Falle die Ausmittlung der Menge Eisenoxydul, neben vorhandenem Eisenoxyd, unmöglich ist. Körper, welche sich leicht pulvern lassen, sollen in Pulverform, Gusseisensorten aber in Feil- oder Drehspänen angewendet werden.

Die Menge der Substanz, welche zur Auflösung angewendet wird, richtet sich darnach, ob man aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normalflüssigkeit unmittelbar die Procente Eisen, welche sich in der Verbindung befinden, oder die einer Eisenverbindung haben will. Wie nämlich aus der angeführten Zersetzungsformel hervorgeht, werden durch ein Aequivalent zweifach chromsauren Kalis 6 Aequivalente Eisenoxydul in Oxyd verwandelt; wesshalb, wenn man aus der Anzahl der zur Oxydation verwendeten Cubikcentimeter der nach obiger Vorschrift bereiteten Probeflüssigkeit unmittelbar die Menge von reinem Eisen erfahren will, die dem sechsfachen Aequivalente desselben entsprechende Menge, in Centigrammen ausgedrückt, also 1,68 Grammen, abgewogen werden müssen. In manchen Fällen erscheint es jedoch wünschenswerth, zu wissen, wie viele Procente von jeder Verbindung, in welcher das Eisen unmittelbar in dem zu untersuchenden Körper erscheint, vorhanden sind. Die gewöhnlichsten Verbindungen, welche zur Untersuchung kommen, dürften die folgenden sein:

a) Der brachytype Parachros-Baryt, Eisenspath, Spatheisenstein (kohlensaures Eisenoxydul FeO, CO_2); hierher kann man auch den rhomboedrischen Parachros-Baryt, Mesitinspath (kohlensaures Eisenoxydul mit kohlensaurer Magnesia MgO, CO_2, FeO, CO_2) rechnen.

b) Das oktaedrische Eisenerz, Magneteisenstein (das Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4).

c) Das rhomboedrische Eisenerz, mit den Varietäten: Eisenglanz, Rotheisenstein, Thoneisenstein (zum Theil), Blutstein etc. (Eisenoxyd Fe_2O_3).

d) Das prismatoidische, — prismatische — und untheilbare Habronem-Erz, mit den Varietäten: Brauneisenstein, Thoneisenstein (zum Theile), Rubinglimmer, Pyrosiderit, Lepidokrakit, Eisenrost, Stilpnosiderit, Sumpferz, Raseneisenstein etc. Die Eisenoxydhydrate: Fe_2O_3, HO; $2Fe_2O_3, 3HO$; und $Fe_2O_3, 2HO$.)

e) Das hemiprismatische Vitriol-Salz, Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul $FeO, SO_3, 7HO$).

Die Menge an kohlensaurem und schwefelsaurem Eisenoxydul, Eisenoxyd etc. kann man aber auf zweierlei Art erfahren, und zwar:

1. Indem man durch eine einfache Rechnung aus der Eisenmenge, welche man durch die Probe gefunden, die der Verbindung berechnet;

2. indem man zur Probe von dem zu untersuchenden Körper die dem Aequivalente der gesuchten Verbindung entsprechende Menge abwiegt.

Ad. 1. Setzt man die Anzahl der gefundenen Procente Eisen = m, das Aequivalent der Verbindung, deren Procente x man sucht = M und die Anzahl der in der Formel M vorkommenden Eisenaequivalente = n, so findet man aus der Proportion

$$nFe : m = M : x,$$

$$x = \frac{M}{nFe}, m.$$

Da aber n und M für dieselbe Verbindung den gleichen Werth beibehalten, so erhält man einen Quotienten $q = \frac{M}{nFe}$ der sich nur mit der Verbindung selbst ändert; es wird daher

$$x = m, q.$$

Der Quotient q aber erhält, wenn man:

	das Aequivalent des	Sauerstoffes	O	= 8
	,, ,, ,,	Schwefels	S	= 16
	,, ,, ,,	Kohlenstoffes	C	= 6
	,, ,, ,,	Eisens	Fe	= 28
und	,, ,, ,,	Wasserstoffes	H	= 1

annimmt, folgende Werthe:

Für das kohlensaure Eisenoxydul	FeO, CO_2	wird	q = 2,073
,, ,, Eisenoxyduloxyd	Fe_3O_4	,,	q = 1,381
,, ,, Eisenoxyd	Fe_2O_3	,,	q = 1,429
,, ,, Eisenoxydhydrat	Fe_2O_3, HO	,,	q = 1,589
,, ,, schwefels. Eisenoxydul	$FeO, SO_3, 7HO$	,,	q = 4,964

Hat man z. B. bei der Untersuchung eines Spatheisensteines gefunden, dass derselbe 46 Procente Eisen enthält, so wird die Menge an vorhandenem kohlensauren Eisenoxydul, $x = 46 \times 2,073 = 95,4$ Procente sein; oder hat die Untersuchung eines Eisenvitriols 15,5 Procente Eisen ergeben, so werden denselben $x = 15,5 \times 4,964 = 76,9$ Procente schwefelsaures Eisenoxydul entsprechen.

Ad. 2. Diese eben angeführte Rechnung kann man sich gänzlich ersparen, wenn man für die obgenannten Verbindungen

die folgenden Quantitäten zur Probe nimmt, in welchem Falle die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normallösung unmittelbar die Procente an: kohlensaurem Eisenoxydul, Eisenoxyd etc. anzeigt.

Die Mengen, welche man abzuwiegen hat, sind folgende:

α	für	(a)	das 6fache	Aequival.	von	FeO, CO_2	= 3,48 Grm.
β	„	(b)	„ 2 „	„	„	Fe_3O_4	= 2,32 „
γ	„	(c)	„ 3 „	„	„	Fe_2O_3	= 2,40 „
δ	„	(d)	„ 3 „	„	„	Fe_2O_3, HO	= 2,67 „
ε	„	(e)	„ 6 „	„	„	$FeO, SO_3, 7HO$	= 8,34 „

Es bleibt nur noch zu untersuchen übrig, ob nicht etwa die anderweitigen Bestandtheile, welche in dem zu untersuchenden Körper neben Eisen vorkommen, einen störenden Einfluss auf die Ausführung der Probe ausüben, wodurch selbe ungenau oder in gewissen Fällen gar unausführbar würde. Es sind zwei Fälle möglich:

1. Der neben dem Eisen vorkommende Körper reducirt die Chromsäure des zweifach chromsauren Kalis früher als das Eisenoxydul oder das diesem entsprechende Chlorür, oder, was dasselbe ist, das durch die Chromsäure gebildete Eisenoxyd wird von demselben wieder reducirt.

2. Die Verbindung bringt mit dem rothen Blutlaugensalze einen derartigen Niederschlag hervor, dass der blaue, den das Eisenoxydul erzeugt, nicht erkannt werden kann.

Von den mit dem Eisen vorkommenden Substanzen sind es hauptsächlich das Kupfer und Arsen, welche, wenn sie sich als Kupferchlorür und arsenige Säure in der Lösung befinden, die unter 1 angeführte nachtheilige Reduction der Chromsäure hervorbringen; sie müssen daher vor dem Zusatze von Normalflüssigkeit zur Eisenlösung durch metallisches Zink aus derselben, wie schon oben angegeben, entfernt werden. Da die übrigen mit dem Eisen vorkommenden Verbindungen nicht reducirend wirken, und man selbst neben den dunkelsten Niederschlägen, welche das Mangan- und Kobaltoxydul mit dem rothen Blutlaugensalze bilden, die geringste Spur des blauen, welchen das Eisenoxydul hervorbringt, erkennen kann, so ist ihre Gegenwart der Ausführung der Probe nicht im geringsten nachtheilig.

Ueberblickt man das im Vorhergehenden Gesagte, so ist zu ersehen, dass sich das ganze Verfahren bei dieser Probe, da die

Normalflüssigkeit in grösserer Quantität bereitet und vorräthig gehalten werden kann, eigentlich auf folgende drei Operationen beschränkt.

1. Auflösung des zu untersuchenden Körpers,
2. Reduction der Eisenoxyd haltenden Lösung mit Zink, wodurch zugleich Kupfer und Arsen entfernt werden, und
3. vorsichtiges Zugiessen des zweifach chromsauren Kalis zu der Oxydulsalzlösung, bis ein Tropfen derselben mit rothem Blutlaugensalz keinen blauen Niederschlag mehr erzeugt, und Ablesen der verbrauchten Cubikcentimeter Normallösung.

An Apparaten werden erfordert:

1. Ein Litermaass zur Erzeugung der Normalflüssigkeit.
2. Eine 100 Cubikcentimeter fassende Bürette, die in halbe, oder noch besser, in Fünftel-Cubikcentimeter getheilt ist.
3. Ein Kolben von ungefähr 500 Cubikcentimeter Inhalt, der zur Ausführung der Probe dient.
4. Wenigstens zwei Pipetten, wovon die eine fünf, die andere zwei oder einen Cubikcentimeter fasst, jedoch in halbe getheilt ist, und ein Glasstab.

Der Apparat von Gay-Lussac, wie er zur Alkalimetrie verwendet wird, kann auch zu dieser und den folgenden Proben dienen, nur muss, weil die Bürette nur 50 Cubikcentimeter fasst, also 0,5 schon 1 Procent anzeigen, von den angegebenen Mengen nur die Hälfte genommen werden.

II. Die Braunstein- und Chlorkalk-Probe.

Es ist bekannt, dass der Werth des Braunsteines um so grösser ist, je mehr Mangansuperoxyd in demselben vorhanden, d. h. je mehr Sauerstoff aus einer bestimmten Quantität erhalten werden kann.

Ausser den vielen Methoden, den Werth des Braunsteines durch Gewichtsbestimmungen zu erforschen, unter denen wohl die von Will und Fresenius in Vorschlag gebrachte den ersten Platz einnimmt, sind auch andere Maassmethoden bekannt geworden, die den Anforderungen, welche man an dieselben zu stellen berechtiget ist, mehr oder weniger entsprechen, zu deren Ausführung jedoch mehr Zeit erfordert wird, als dieses bei der von mir hier in Vorschlag gebrachten der Fall ist, besonders wenn man sie nach der zweiten unten angegebenen Methode

ausführt. Das Princip, welches derselben zu Grunde liegt, ist das auch von Levol*) benützte; es besteht darin, dass eine bestimmte Menge Mangansuperoxyd eine ebenfalls bestimmte Menge Eisenoxydul in Oxyd überführen kann. Wendet man nun statt des Mangansuperoxydes eine gleiche Menge Braunstein an, so wird nur ein Theil des Oxydul in Oxyd übergeführt werden, und zwar um so mehr, jemehr der Braunstein Sauerstoff abgeben kann, d. h. je reicher an Superoxyd er ist. Beendet man die Oxydation mit zweifach chromsaurem Kali, und zieht die verbrauchten Cubikcentimeter Normallösung von 100 ab, so giebt der Rest unmittelbar die Procente an vorhandenem Mangansuperoxyde an. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$MnO_2 + 2FeO = MnO + Fe_2O_3,$$

wesshalb, wenn man zur Vollendung der Operation die zur Eisenprobe gebrauchte Normalflüssigkeit benützt, die drei Aequivalenten Mangansuperoxyd entsprechende Menge Braunstein, also 1,32 Grammen abgewogen werden müssen.

Die Operation kann auf zweierlei Art ausgeführt werden:

1) Man löst in einem Kolben 6 Aequivalente Eisen (das Gewicht in Centigrammen ausgedrückt), am besten Klaviersaitendraht, von dem man jedoch, da er ungefähr 0,5 Procente Unreinigkeiten enthält, 1,688 Grammen nimmt, in einem Ueberschuss concentrirter, von Eisen, Chlor, schwefliger und Salpetersäure freier Salzsäure auf, bringt 1,32 Grammen fein gepulverten Braunstein mittelst eines Kartenpapieres in die Eisenlösung und vollendet die Oxydation des Eisenchlorürs, nachdem aller Braunstein zersetzt ist, mittelst der aus zweifach chromsaurem Kali bereiteten Normallösung. Die Resultate, welche man erhält, wenn man die Probe auf diese Art mit gehöriger Vorsicht ausführt, sind sehr genau. Da man jedoch von den Braunsteinsorten, selbst wenn zur Untersuchung von den verschiedensten Theilen des Minerals Stücken genommen werden, kein genaues Mittel erhalten kann, also durch die Probe der Werth nur näherungsweise ausgemittelt, zur Ausführung derselben aber viel Zeit erfordert wird, so ist es weit zweckmässiger, wenn man

*) Dies. Journ. XXXVIII, 341.

2. statt sich erst jedesmal das Eisenchlorür durch Auflösen von Eisen in Salzsäure zu bereiten, schwefelsaures Eisenoxydul, das man in grösseren Quantitäten unter den gehörigen Vorsichtsmassregeln bereitet und aufbewahrt, anwendet und die Probe selbst unmittelbar in einem Becherglase ausführt.

Man wiegt sich zu diesem Zwecke 6 Aequivalente schwefelfelsaures Eisenoxydul, also, wenn man das Gewicht in Centigrammen ausdrückt, 8,34 Grammen, ab, löst sie in einem Becherglase von etwa 400 Cubikcentimeter Inhalt auf und setzt von Eisen, Chlor, schwefliger und Salpetersäure freie Schwefel- oder Salzsäure zu (von ersterer etwa 8, von der letzteren 30 Kubikc.), giebt den gepulverten Braunstein hinein und beschleunigt die Einwirkung durch Erwärmen. Nachdem aller Braunstein aufgelöst, was der Fall ist, wenn keine schwarze Masse mehr vorhanden, wird, wie oben, eine Eisenbestimmung vorgenommen. Zieht man die Anzahl der bei dieser Eisenprobe verbrauchten Cubikcentimeter Normalflüssigkeit von 100 ab, so giebt die Differenz die Procente von Mangansuperoxyd an, welche im untersuchten Braunstein enthalten sind.

Vergleichende Versuche haben gezeigt, dass die Resultate, welche man auf diese Weise erhält, nur in den seltensten Fällen 0,25 Procente niedriger ausfallen, als dieses bei der sorgfältigsten Ausführung nach andern Methoden der Fall ist. Der Hauptvortheil, welchen diese Methode bietet, besteht in der Zeitersparung, denn man braucht den Braunstein, da man die Zersetzung desselben durch Wärme unterstützen kann, nicht so überaus fein zu pulvern, als dieses bei andern Proben, besonders bei der von Will und Fresenius angegebenen, der Fall ist; auch ist es nicht nothwendig, auf eine in dem Braunstein vorkommende kohlensaure Erde Rücksicht zu nehmen; die Ausführung der Probe ist überdiess so einfach, dass in dieser Beziehung wohl nichts mehr zu wünschen übrig bleibt.

Ganz auf dieselbe Art, wie die Braunsteinprobe nach 2 wird auch die Chlorkalkprobe ausgeführt, nur muss man dabei die Anwendung von Wärme vermeiden, weil sonst auch der chlorsaure Kalk, der für den Fabrikanten ohne Werth ist, durch Einwirkung auf die Salzsäure, Chlor entwickelt. Da die Zersetzung nach den beiden Formeln:

$$6FeO + 3Cl + 3HO = 3Fe_2O_3 + 3HCl \text{ und}$$
$$6FeO + 2CrO_3 = 3Fe_2O_3 + Cr_2O_3$$

vor sich geht, so muss man, um die bei der Eisenprobe angewendete Normalflüssigkeit auch hier benutzen zu können, und damit zugleich der Rest, den man erhält, wenn man die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Flüssigkeit von 100 abzieht, die Procente an vorhandenem Chlor anzeigt, die 3 Aequivalenten Chlor entsprechende Menge Chlorkalk, also 1,062 Grm abwägen.

Man braucht also:

8,34 Grm. schwefels. Eisenoxydul ($FeO, SO_3, 7HO$)

und

1,062 Grm. Chlorkalk ($CaO, ClO, CaCl$).

LXXVII.

Ueber die mehrbasischen schwefelsauren Salze der Magnesiareihe.

Von

Schaeuffele,
Apotheker zu Paris.

(*Journ. de pharm. et de chim. XXI, 81.*)

Wenn gepulvertes schwefelsaures Zinkoxyd mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, von schwefelsaurer Magnesia in Berührung gebracht wird oder wenn sich umgekehrt diese letzteren Sulphate in festem und gepulverten Zustande in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd befinden, so nimmt die Auflösung ein gewisses Verhältniss des fremden Sulphates auf, während sie auf das ursprünglich in ihr gelöste Salz ohne Wirkung bleibt.

Diese Thatsache, welche die Bildung einer Verbindung zweier Sulphate voraussetzt, bewog mich, diese Verbindung zu untersuchen um das Verhältniss aufzufinden, in welchem sich beide Sulphate, das der normalen Auflösung und das gelöste befinden.

Ich untersuchte, ob das Verhältniss in beiden Fällen constant sein würde, oder ob nicht vielmehr das in dem End-Producte vorherrschende Sulphat dasjenige der normalen Auflösung sei.

Diese Ansicht wurde durch den Versuch bei den Sulphaten des Zinks, Eisens und der Magnesia bestätigt. Das im Ueberschuss in der Flüssigkeit vorhandene Sulphat war stets in der erzeugten Verbindung überwiegend.

Diese Verbindungen waren Doppelsulphate der Magnesiareihe. Sie enthielten 14 Aequivalente Wasser und stimmten folglich mit der allgemeinen Formel überein:

$$ROSO_3 + ROSO_3 + 14HO.$$

Indessen variirte das Verhältniss der Basen je nach der Art der Bildung dieses Salzes. Wenn die gesättigte Auflösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul erhalten worden war, so war dieses überwiegend, während es im Gegentheil das Zinkoxyd war, wenn die Einwirkung auf eine gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd geschah u. s. w.

Ich erhielt so mit einer Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd und schwefelsaurer Magnesia die beiden Doppelsalze von folgender Zusammensetzung:

	Salz A.	Salz B.
Schwefelsäure	31,18	30,02
Zinkoxyd	11,60	15,02
Magnesia	12,39	7,74
Wasser	45,00	47,17

Das Salz A war mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurer Magnesia erhalten worden, welche mit schwefelsaurem Zinkoxyd zusammengebracht war.

Bei der Bereitung des Salzes B war der umgekehrte Weg eingeschlagen worden.

Das schwefelsaure Zinkoxyd und das schwefelsaure Eisenoxydul gaben folgende analoge Resultate:

	Salz A.	Salz B.
Schwefelsäure	25,80	27,90
Eisenoxydul	12,10	14,63
Zinkoxyd	13,80	12,05
Wasser	47,30	45,70

Ich erinnere an die 1849 von mir veröffentlichten Resultate, weil sie sich gänzlich an die folgenden Thatsachen anschliessen.

In dieser Abhandlung werde ich einige neue Doppelsalze kennen lehren, nämlich:

Das Doppelsulphat des Kupfers und des Mangans,
" " der Magnesia " " "
" " des Eisens " " "
" " des Zinks " " "

Sie wurden ohngefähr auf die nämliche Weise wie die vorhergehenden bereitet, indessen wichen die analytischen Resultate von denen, welche ich erwarten durfte, ab: So enthält das Doppelsulphat des Kupfers und des Mangans nur fünf Aequivalente Krystallwasser. Es bildet schön blaue krystallinische Krusten, welche mit kleinen schwer bestimmbaren Krystallen gemengt sind.

Wenn die gesättigte Auflösung aus schwefelsaurem Kupferoxyd bereitet worden ist, so besitzt das an Kupfer reichere Salz ein intensiveres Blau, als wenn die Auflösung mit schwefelsaurem Manganoxydul erhalten wurde.

Es ist möglich, dass wegen der physikalischen Beschaffenheit des Salzes eine Zwischenlagerung von Unreinigkeiten hätte statt finden können. Nichtsdestoweniger schienen mir die Resultate der Analyse hinreichend befriedigend um ausser Zweifel zu setzen, dass die beiden mit dem schwefelsauren Kupferoxyd und Manganoxydul erhaltenen Doppelsalze aus dem Typus der vorhergehenden Doppelsalze heraustreten und zur Formel gehören:

$$CuO\,SO_3 + MnO\,SO_3 + 10HO.$$

Folgende analytische Resultate erhielt ich:

	Salz A.	Salz B.
SO_3	28,00	28,12
CuO	24,48	14,20
MnO	8,80	19,98
HO	38,00	37,80

Die Krystallisationen beider Salze fanden bei 20° statt.

Zu ihrer Analyse wurde die saure Auflösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag von Schwefelkupfer in Salpetersäure gelöst, alsdann mit Kali niedergeschlagen; durch Glühen wurde reines Kupferoxyd erhalten.

Das in der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit enthaltene Mangan wurde als Carbonat gefällt, und durch Glühen in Manganoxydul übergeführt.

Das Wasser wurde durch Erhitzen des Salzes mit getrockneter Bleiglätte bestimmt.

Die beiden folgenden Arten von Doppelsulphaten unterscheiden sich noch in anderer Hinsicht von den Vorhergehenden; sie enthalten wohl 14 Aequivalente Wasser und 2 Aequivalente Base, allein das Verhältniss des Mangans ist stets geringer als das der zweiten Base, welche hier Magnesia oder Zinkoxyd ist. Bei Anwendung gesättigter Auflösungen von schwefelsaurem Manganoxydul habe ich kein Doppelsalz erhalten können, in welchem das Verhältniss des Mangans grösser war, als das des Zinks und des Magnesiums.

Man unterscheidet leicht das mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul bereitete Salz von dem, welches auf umgekehrte Weise erhalten wird. Die physikalische Beschaffenheit des Salzes so wie seine chemische Zusammensetzung lassen im ersteren mehr Mangan als im zweiten erkennen.

Doppelsulphate von Zink und Mangan.

Die quantitative Trennung des Zinks und des Mangans geschah fast auf die nämliche Weise, wie die des Kupferoxyds und des Manganoxyduls. Nachdem die Doppelsulphate durch essigsauren Baryt in Acetate verwandelt worden waren, wurde etwas Essigsäure zugesetzt und durch Schwefelwasserstoff das Zink als Schwefelzink gefällt. Das gesammelte und gewaschene Schwefelzink löste ich in Chlorwasserstoffsäure und fällte mit kohlensaurem Natron kohlensaures Zinkoxyd, welches gewaschen, geglüht und gewogen wurde.

Das in der Lösung gebliebene Mangan wurde wie oben bestimmt.

Ich erhielt folgende procentische Zusammensetzung:

	Salz A.	Salz B.
SO_3	28,80	26,00
ZnO	24,60	7,00
MnO	5,10	23,13
HO	44,68	45,00

Das Salz B, welches aus der mit schwefelsaurem Manganoxydul gesättigten Flüssigkeit gebildet wurde, war deutlich rosenroth; es krystallisirte in abgeplatteten, übereinandergelegten Tafeln.

Das Salz A war etwas rosenroth und krystallisirte in kurzen kleinen Prismen.

Doppelsulphate von Mangan und Magnesia.

Zur Bestimmung dieser beiden Salze fällte ich das Mangan mit Schwefelwasserstoffammoniak. Nach dem Zusatze von Ammoniak und Chlorammonium wurde das erhaltene Schwefelmangan getrocknet, alsdann mit Chlorwasserstoff behandelt und mit kohlensaurem Natron gefällt. Der Niederschlag wurde durch Glühen in Manganoxyduloxyd verwandelt.

Zur Bestimmung der Magnesia wurde die Mutterlauge verdampft und zur Entfernung der Ammoniaksalze geglüht; durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure, nochmaliges Glühen wurde die Magnesia als Sulphat bestimmt.

Hundert Theile dieser beiden Salze enthalten:

	Salz A.	Salz B.
SO_3	29,20	27,80
MgO	19,40	19,00
MnO	2,09	4,00
HO	48,09	48,70

Die Krystallisation dieser Salze war nicht sehr deutlich, was auf die analytischen Resultate von Einfluss gewesen sein kann.

Doppelsulphate von Mangan und Eisen.

Nach der physikalischen Beschaffenheit dieser beiden Salze zu urtheilen, müssen sie zur Kategorie derjenigen Doppelsulphate gehören, welche, wie die des Eisens und des Zinks, des Zinks und der Magnesia, des Mangans und des Kupfers, dasjenige der beiden Sulphate vorherrschend enthalten, welches in der normalen Auflösung enthalten war.

In der That war das Sulphat des Mangans und des Eisens grün und keineswegs verändert, während das Sulphat des Eisens und des Mangans sich sehr schnell veränderte und mit einer Schicht von Eisenoxyd bedeckt war.

Das erste Salz B, zu welchem eine gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul angewandt worden war, hatte folgende Zusammensetzung:

	Salz B.
SO_3	26,50
MnO	15,80
FeO	12,50
HO	45,00.

Die beiden Basen wurden durch frisch gefällten kohlensauren Baryt getrennt und durch Glühen in Oxyde verwandelt.

Das Salz A konnte wegen seiner Zersetzung nicht analysirt werden und ich kann nur sagen, dass es 26 p. C. Schwefelsäure enthielt. Die Bestimmungen des Eisens, des Mangans und des Wassers scheinen mir nicht zuverlässig genug, um sie hier mitzutheilen.

Die so eben beschriebenen Salze krystallisirten alle bei 20°.

Die Doppelsulphate des Kupfers und des Mangans boten das Eigenthümliche dar, dass sie mit 5 Aequivalenten Wasser anstatt mit 7 krystallisirten.

Erwägt man, dass das reine schwefelsaure Kupferoxyd gewöhnlich nur mit 5 Aequivalenten Wasser krystallisirt, so sieht man nicht recht ein, warum es dem Salze B, eben so wie dem Salze A dieses Bestreben mitgetheilt hat und warum es, da es im letztern Falle die Oberhand behält, dem Bestreben des schwefelsauren Manganoxyduls nicht nachgegeben hat mit 7 Atomen Wasser zu krystallisiren, wenn dieses Sulphat vorherrschend war.

Ich glaube die Ursache dieser Eigenthümlichkeit liegt in der Temperatur, bei welcher die Krystallisation vor sich geht; es wird eine ähnliche Erscheinung stattfinden, wie die, welche Regnault bei der Krystallisation des schwefelsauren Manganoxyduls beobachtet hat; dieser erhielt dasselbe mit 3, 4, 5 oder 7 Atomen, je nachdem das Salz ausgeschieden war bei einer der Kochhitze nahen Temperatur, oder zwischen 30 und 40°, zwischen 7 und 20°, oder zwischen − 4° und + 6°.

Da nun das schwefelsaure Manganoxydul mit 7 Atomen Wasser zu seiner Bildung die niedrige Temperatur von — 4 +

6° nöthig hat, während das Sulphat mit 5 Atomen sich zwischen 7 und 20° bildet, nämlich bei der Temperatur, bei welcher das Doppelsulphat des Kupfers und des Mangans gebildet wird, so ist es nicht auffallend, dass dieses Sulphat mit 5 Atomen Wasser krystallisirt, sowohl das Bestreben des schwefelsauren Kupferoxydes als das des schwefelsauren Manganoxyduls trägt dazu bei.

Die schwefelsaure Magnesia kann bei 0° mit 12 Atomen Wasser krystallisiren; bei 80° krystallisirt das schwefelsaure Eisenoxydul mit 12 Atomen Wasser; bei 0° krystallisirt das schwefelsaure Zinkoxyd mit $3\frac{1}{2}$ Atomen Wasser (Anthon), mit 5 Atomen bei 40° oder 50° (Schindler) und endlich mit 6 Atomen über 30° (Mitscherlich).

Man würde vielleicht mit Erfolg eine der vorigen analoge Arbeit unternehmen, und zwar bei verschiedenen Temperaturen, welche mit den bekannten Neigungen der gegenwärtigen Salze in Einklang stehen, um für die Doppelsulphate eine Reihe von Hydraten zu erhalten, welche der der sie constituirenden Sulphate parallel ist.

Die angeführten sehr unvollständigen Untersuchungen scheinen noch anzudeuten, dass, wenn die mit Magnesiabasen gesättigten Lösungen mit mehreren gepulverten Sulphaten zusammengebracht würden, die Verwandtschaft bestimmt werden könnte, welche die Sulphate zu einander haben.

Aus diesen Untersuchungen würde ohne Zweifel hervorgehen, dass diese Affinität bei den verschiedenen Temperaturen verschieden ist.

Das mehrbasische Salz, von dem ich noch sprechen werde, wurde nicht grade in dieser Hinsicht dargestellt. Ich hatte schon vorher ein Sulphat mit drei verschiedenen Basen erhalten, indem ich die Sulphate des Zinks, des Eisens und der Magnesia zusammenkrystallisiren liess. Dieses Salz krystallisirte mit 7 Atomen Wasser; es besass die Krystallform des schwefelsauren Eisenoxyduls in dem ein Theil des Oxyduls durch Zinkoxyd oder Magnesia ersetzt war.

Das folgende Sulphat verhält sich eben so:

Es enthält fünf verschiedene Metalle, auf 2 Aequivalente Schwefelsäure und 14 Aequiv. Wasser.

Uebrigens bildet es sich gleichzeitig neben mehreren anderen durch Form und Farbe verschiednen Verbindungen. Ich konnte vier Arten unterscheiden.

Die eine blau in grossen Krystallen von der Form des schwefelsauren Kupferoxyds; die andere bläulich, von der Form des schwefelsauren Eisenoxyduls; die dritte grün, von der Form des schwefelsauren Zinkoxydes; die vierte grün mit Prismen, die denen der schwefelsauren Magnesia ähnlich waren.

Die Verbindung, welche ich analysirt habe ist die zweite; sie enthält Kupfer, Eisen, Magnesia, Mangan und Zink, und zwar in folgenden Verhältnissen:

SO_3	28,10
CuO	6,16
MgO	7,70
FeO	2,02
MnO	3,30
ZnO	6,02
HO	45,00.

Die Analyse geschah auf folgende Weise: Nachdem die Flüssigkeit angesäuert war, entfernte ich das Kupfer durch Schwefelwasserstoff; durch Zusatz von Schwefelwasserstoffammoniak zur ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit schied ich Eisen, Zink und Mangan ab; die in Lösung gebliebene schwefelsaure Magnesia wurde wie oben bestimmt. Die drei zurückgebliebenen Basen wurden an Essigsäure gebunden; das Zink trennte ich mit Schwefelwasserstoff, alsdann entfernte ich das Eisen mittelst kohlensaurem Baryt; es blieb noch das Mangan übrig, welches durch kohlensaures Natron gefällt und durch Glühen in Manganoxyduloxyd verwandelt wurde.

Wenn der Einfachheit wegen die oben unter der allgemeinen Formel

$$RO\ SO_3, 7HO + RO\ SO_3 + 7HO$$

erwähnten Salze durch die Formel

$$(RO, RO)^1SO_3 + 7HO$$

ausgedrückt werden, so wird die Formel des Sulphates mit den fünf isomorphen Basen

$$(MgO, CuO, ZnO, FeO, MnO)^1SO_3 + 7HO$$

und die des Sulphates mit drei Basen

$$(ZnO, FeO, MgO)^1SO_3 + 7HO$$

sein.

Da die Summe aller dieser Basen nur ein Aequivalent beträgt, so sind diese Sulphate nichts anderes als Sulphate des Zinkes, des Eisens u. s. w., deren Basen zum Theil durch eine oder mehrere isomorphe Basen ersetzt sind.

LXXVIII.

Notizen.

1) *Ueber Gillard's Licht zur Beleuchtung, durch die Verbrennung des Wasserstoffs erhalten.*

B. Silliman jun. theilt darüber (Phil. Magaz. Febr. 1852. 152) Folgendes mit:

Ich habe Gelegenheit gehabt, die erfolgreiche Anwendung von Gillard's Patent in der ausgedehnten Silberplattirfabrik von Christolef in Paris zu sehen. Bekanntlich erzeugt Gillard ein nutzbares Licht und grosse Hitze durch die Verbrennung des Wasserstoffs in Berührung mit einem Platindrahtgewinde; das Wasserstoffgas erhält er durch die Zersetzung des Wassers. Der angewandte Apparat ist sehr einfach und besteht wesentlich aus einem oder mehreren eisernen Cylindern, welche horizontal in einen Ofen gelegt werden in jeder Hinsicht ähnlich den Gasöfen. Die Retorten werden mit kleinen, gleich grossen Stücken von Holzkohle gefüllt und stark erhitzt. Durch jede Retorte wird Dampf geleitet, mittelst einer vielfach mit kleinen Löchern versehenen Röhre, so dass der Dampf gleichmässig über der erhitzten Kohle ausströmt. Der Dampfkessel ist in dem nämlichen Ofen, welcher die Retorten erhitzt, angebracht. Das Wasser wird zerlegt, es bilden sich Kohlensäure, kleine Mengen Kohlenoxydgas, freies Wasserstoffgas und eine geringe Menge leichtes Kohlenwasserstoffgas. Diese gemischten Gase werden zur Entfernung der Kohlensäure durch einen Kalkreiniger geleitet und das Produkt ist ohne weiteres Waschen oder Reinigen zum Gebrauche fertig.

Da es fast ganz aus Wasserstoffgas besteht, so würde die durch die Verbrennung desselben erzeugte Flamme nur sehr schwach leuchten.

Um dieses Hinderniss zu beseitigen, wird es in Berührung mit einem Netzwerk von Platindraht, was einen gewöhnlichen mit Zugglas versehenen Argand'schen Brenner umgiebt, verbrannt. Diese einfache, in den Lesezimmern so wohl bekannte Einrichtung, ist vollkommen erfolgreich und das aus dieser Gaslampe erhaltene Licht ist ausserordentlich lebhaft und constant.

Diese Erfindung hat in der Praxis folgende Vortheile:

1. Das so erzeugte Gas ist billiger als irgend ein auf andere Art zur künstlichen Beleuchtung erhaltenes. Es kostet nach Gillard und nach den Versuchen von Christolef nur ohngefähr den sechszehnten Theil des Preises des Steinkohlengases. 2. Das Gas besitzt keinen unangenehmen Geruch, da es völlig frei von den flüchtigen Kohlenwasserstoffen ist, welche bei dem Oel- und Steinkohlengase so unangenehm sind. 3. Die Verbrennungsprodukte bestehen fast einzig aus Wasser; sie enthalten wenig Kohlensäure, so dass diese ganz ausser Betracht kommt. 4. Die Erzeugung dieses Gases lässt sich in jeder bestehenden Gasanstalt bei einer geringen Abänderung der Retorten vornehmen und seine Benutzung erfordert keine wesentlichen Abänderungen in den übrigen Theilen des Apparates, ausser dass in den Argand'schen Brennern ein Platinnetz angebracht wird. 5. Die geringen Kosten dieses Gases gestatten uns, es mit grossem Vortheil zur Feuerung beim Kochen und zu zahlreichen Zwecken in den Künsten zu verwenden. So sah ich in dem Etablissement des Herrn Christolef das Löthen bei der Plattirung auf rasche und besonders saubere Weise durch einen kräftigen Strom dieses Gases, was aus einem pneumatischen Apparate strömte, bewirken. Seine leichte Regulirung, die Leichtigkeit mit welcher eine intensive Hitze lokal und unmittelbar sogleich, wenn sie gebraucht wird, angewandt werden kann, verbunden mit dem grossen Vortheil der kräftig desoxydirenden Wirkung des Wasserstoffs, lässt diese Art zu löthen vorzüglicher als jede andere erscheinen. 6. Die Schädlichkeit der grossen Steinkohlengaswerke für volkreiche Districte wird durch dieses Verfahren gänzlich vermieden, welches eben so frei von jedem Einwurf ist wie eine Dampfmaschine. 7. Die Einrichtungen sind so einfach und billig, dass jedes Etablissement, welches sie zur Beleuchtung und Heizung wünscht, seinen

eigenen Apparat in dem isolirtesten Theile errichten kann; die angewandten Materialien sind überall zu erlangen.

---

2) *Ueber die chemische Beschaffenheit der natürlichen Wässer.*

(Journ. de pharm. et de chim. XXI, 94.)

Eug. Marchand, Apotheker in Fécamp, hat der Pariser Akademie eine ausführliche Arbeit über diesen Gegenstand vorgelegt, welche mit der Arbeit von Chatin in Zusammenhang steht, und aus deren Hauptresultaten wir, nach einem Berichte von Boullay, zunächst die folgenden anführen:

I. Die physische und chemische Beschaffenheit der Wässer variirt täglich, ja fast jeden Augenblick.

II. Zu den Zeiten, in welchen die Temperatur am höchsten ist, ist auch die Dichtigkeit der Wässer am beträchtlichsten; — eine schnelle Veränderung der Temperatur der Atmosphäre bringt auch eine solche in der Dichtigkeit der Wässer hervor.

III. Auf die physische Beschaffenheit der Wässer hat auch der Druck der Atmosphäre Einfluss, aber in umgekehrter Weise als beim Einfluss der Temperatur. Je grösser der Druck ist, desto geringer wird die Dichtigkeit. Wenn indessen eine Vermehrung des Druckes einer Erhöhung der Temperatur entspricht, so wird noch sehr häufig die Dichtigkeit vermehrt.

IV. Das veränderliche Verhältniss der im Wasser aufgelösten gasförmigen Stoffe bedingt nicht allein die Veränderungen ihrer Dichtigkeit, denn die in Lösung befindlichen Salze und Erden variiren eben so in ihren Verhältnissen unter den angegebenen Einflüssen.

V. Das Wasser des Oceans enthält Chlorlithium und 0,0092 Jodnatrium in einem Liter Wasser; sie enthalten aber keine Spur salpetersaures Salz, obgleich diese Salze durch die süssen Gewässer beständig dem Meere zugeführt werden. Die Ursache dieser Erscheinung rührt von zwei verschiedenen Einwirkungen her: 1. Von dem reducirenden Einflusse des Schwefelwasserstoffes, welcher von gewissen, im Ocean lebenden Mollusken

ausgeschieden wird, und die Salpetersäure dieser Salze in Ammoniak und in Wasser verwandelt; 2. von der Respiration der Fische, welche eine analoge Erscheinung veranlasst, und als Endresultat ein ammoniakalisches Produkt liefert. — Das unter diesen Umständen gebildete Ammoniumoxyd wird aus dem Wasser unter der Form von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia entfernt, welches sich im schlammigen Absatze des Meeres und der Ufer wiederfindet.

VI. Das Regenwasser und das Schneewasser enthalten im Allgemeinen bestimmbare Spuren aller im Ocean befindlichen mineralischen Stoffe. Das erstere enthält auch stets Spuren von Schwefelwasserstoff.

VII. Das Wasser antediluvianischer Formationen enthält gewöhnlich Lithion und wahrscheinlich auch Phosphate und Fluorüre, die von der Zersetzung des Glimmers herrühren, welcher in grösseren oder geringeren Spuren in allen Formationen anzutreffen ist.

VIII. Das Wasser, was in dem Kalksteinterrain seinen Ursprung findet, enthält stets bestimmbare Spuren von Eisencarbonat, oft von Mangancarbonat begleitet.

IX. Jod und Brom findet sich beständig vor, wenigstens unter eigenthümlichen Umständen, die ich sogleich angeben werde, in allen natürlichen Wässern. Man kann sich leicht und schnell durch mein Verfahren von ihrer Gegenwart selbst im Regen- und Schneewasser überzeugen.

X. Diese beiden Stoffe können aus dem Wasser verschwinden, wenn sie unterm Einfluss vitaler Kräfte salzartige Verbindungen mit den in den Pflanzen befindlichen mineralischen Stoffen eingehen.

Die Landpflanzen, vorzüglich die Bäume unsrer Wälder enthalten eben so wie die Süsswasserpflanzen Jod und Brom.

XI. Der Ursprung dieser beiden Körper in den atmosphärischen Gewässern und denen des Landes, muss vorzüglich in der Diffusion dieser Stoffe gesucht werden, welche sich im Meereswasser vorfinden, aus dem sie sowohl in salzartiger Verbindung durch die beständig aufsteigenden Dünste und wässrigen Theilchen, als auch als freie Wasserstoffsäure mit dem

gleichfalls stets mit ausgehauchten Schwefelwasserstoff entweichen.

XII. Das endemische Uebel des Kropfes und des Cretinismus kann nicht dem Gebrauche kalk- magnesia- oder gypshaltiger Wässer, sondern nur dem mehr oder minder vollständigen Verschwinden des Jods zugeschrieben werden, was ursprünglich in den Wässern gelöst ist und durch die Bewässerung einer reichen Vegetation absorbirt wird.

XIII. Das Wasser der Quellen, Bäche und Flüsse reinigt sich während der Circulation an der Oberfläche des Bodens sowohl durch die Verflüchtigung der Kohlensäure, welche sich von den unlöslichen Carbonaten trennt, als auch durch die gegenseitige Zersetzung dieser Stoffe selbst, welche dann auch die Reduction der in den Süsswässern enthaltenen Nitrate und ihre Verwandlung in Ammoniak bewirken u. s. w.

---

3) *Vorkommen organischer Substanz in Kalkstalaktiten.*

Wells (Silliman's Journ. Jan. 1852) hat in Widerspruch mit den Angaben Liebig's, nach welchem die Stalaktiten der Kalkhöhlen und alter Gewölbe sich beim Glühen nicht schwärzen und also keine Humussäure enthalten, in allen von ihm untersuchten Stalaktiten aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika, von Triest, Malta und den Sandwich-Inseln organische Substanz gefunden. Die Proben wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, der flockige Rückstand gesammelt, gewaschen und mit Aetzkali, kohlensaurem Ammoniak oder kohlensaurem Natron gekocht und dann nach der gewöhnlichen Weise auf Quellsäure und Quellsatzsäure mit essigsaurem Kupferoxyd und kohlensaurem Ammoniak geprüft.

In allen Fällen, mit einer einzigen Ausnahme, fand sich Quellsäure in beträchtlicher Menge mit zweifelhaften Spuren von Quellsatzsäure. Die Ausnahme bildete ein Exemplar von Triest, welches keine wahrnehmbare Spur von flockiger Substanz beim Auflösen hinterliess. Die grösste Menge gaben die Stalaktiten von tief gelber Farbe und stark krystallinischer Struktur. Da kein Eisen in der Lösung sich vorfand, so scheint die gelbe Farbe von quellsaurem Kalk herzurühren.

Nach einer Mittheilung von Herrn Hayes hat dieser auch organische Substanz im Arragonit in solcher Menge gefunden, dass sie sich bei der Auflösung in Flocken abschied.

Zur Erklärung der abweichenden Angaben Liebig's bemerkt der Verf., dass der quellsaure Kalk wie der oxalsaure beim Erhitzen in Kohlensäure übergeht, ohne sich merklich zu schwärzen.

Johnston hat bekanntlich eine Verbindung von Quellsäure (Mudesinsäure) mit Thonerde beschrieben, den Pigotit, welcher in Granithöhlen an der Küste von Cornwall vorkommt.*) Es könnte demnach der Kalk, welcher Quellsäure in beträchtlicher Menge enthält, Crenit genannt werden.

Aehnliche Resultate als der Verf. haben Jackson und Hayes erhalten. Eben so fand Dr. Smith Quellsäure in Kalkbildungen aus Kleinasien und Dr. Emmons von Albany hat die Anwesenheit derselben in Stalaktiten vor einigen Jahren angegeben.

---

4) *Ein neues Verfahren zur Darstellung des schwefelsauren Natrons.*

Von E. Thomas, Delesse und Boucard.

(*Ann. des Mines T. XIX*, 371.)

Die Urheber dieses Verfahrens zersetzen Eisenvitriol durch Kochsalz bei 0⁰. Die schwache Löslichkeit des schwefelsauren Natrons bei dieser Temperatur (1 Th. Salz erfordert nämlich $8\frac{1}{2}$ Th. Wasser) ist seiner Gewinnung sehr förderlich.

Man bereitet den Eisenvitriol aus Schwefelkiesen, welche Behufs der Gewinnung eines Theils Schwefel abdestillirt werden. Den Rückstand schüttet man in Haufen und setzt ihn so der Luft und Feuchtigkeit aus. Von Zeit zu Zeit wird der Haufen methodisch ausgelaugt und die Laugen von 32^0 B. in grossen Behältern bis zum Winter aufbewahrt. Wenn die Temperatur niedrig genug ist, bringt man in die Behälter eine bei ungefähr 15^0 gesättigte Kochsalzlösung in ungefähr dem Betrag von etwas mehr als 1 Atom NaCl auf 1 Atom Eisenvitriol. Nach einigen Stunden wird die Mutterlauge abgezapft und man reinigt die gewonnenen Krystalle durch Umkrystallisiren.

*) S. d. Journ. XXII, 182.

LXXIX.

Untersuchung der Wurzel der *Rubia tinctorum.*

Von

Prof. ***Rochleder*** in Prag.

(Sitzungsberichte der k. Akademie d. Wissensch. in Wien.)

I. Abtheilung.

Wenige Pflanzen sind so oft Gegenstand der Untersuchung gewesen, wie die Färberröthe. Bei meiner Arbeit über die Familie der Rubiaceen glaubte ich nichts desto weniger, die Untersuchung wieder aufnehmen zu müssen. Es waren noch hie und da Lücken auszufüllen und einige Wiedersprüche in den Angaben Anderer zu erklären.

In dieser ersten Abtheilung will ich die Stoffe abhandeln, welche keine eigentlichen Farbstoffe, das heisst, in der Färberei ohne Anwendung sind. Auf die Farbstoffe selbst komme ich in einer eigenen Abhandlung später zurück.

Mein Augenmerk war hauptsächlich darauf gerichtet, bei der Abscheidung der verschiedenen Stoffe die Anwendung kräftiger Agentien ganz zu vermeiden, durch die eine Zersetzung der ursprünglichen in der Pflanze enthaltenen Stoffe herbeigeführt werden konnte.

Bevor ich zur Beschreibung der gemachten Versuche übergehe, bemerke ich nur, dass die Wurzel, die ich in Arbeit nahm, aus dem Orient stammte, aus Smyrna über Wien bezogen war. Sie bestand aus mehrere Zoll langen Stücken, deren Aussehen zeigte, dass sie keiner wie immer gearteten künstlichen Behandlung unterworfen worden war, die Veränderungen der Bestandtheile hätte bewirken können.

In einem Kessel wurde Wasser zum Sieden erhitzt und die zerschnittene Wurzel in kleinen Mengen nach und nach eingetragen. Dadurch war man gesichert, dass keine Art jener Zersetzungen vor sich gehen konnte, die unter dem Namen von Gährung begriffen werden. Man erhält auf diese Weise eine rothgelbe Flüssigkeit, die durch ein feines Sieb von den Wurzelstücken getrennt wurde.

Mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd in Wasser versetzt, giebt dieses Decoct einen violetten Niederschlag, der sich aus der heissen Flüssigkeit schnell absetzt, die überstehende Flüssigkeit ist in dünnen Schichten goldgelb, in grössern Massen rothgelb gefärbt.

Man sammelt nach dem Erkalten den Niederschlag auf Filtern und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus. Er enthält alles *Alizarin* und *Purpurin*, etwas Fett, *Citronsäure*, nebst Spuren von *Ruberythrinsäure* und *Rubichlorsäure*, ausserdem *Schwefel-* und *Phosphorsäure* an Bleioxyd gebunden.

Citronsäure.

Wird der obenerwähnte violette Niederschlag mit Wasser zu einem Brei abgerührt und ein Strom von Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet, und das entstandene Schwefelblei auf ein Filter gebracht, so erhält man ein Filtrat von sehr blassgelber Farbe. Fett, Alizarin und Purpurin bleiben in dem Schwefelblei zurück, in der ablaufenden Flüssigkeit sind Schwefelsäure, Phosphorsäure, Citronsäure, Spuren von Ruberythrinsäure, und Rubichlorsäure enthalten.

Nachdem durch gelindes Erwärmen in flachen Gefässen der Schwefelwasserstoff entfernt ist, theilt man die Flüssigkeit in drei gleiche Theile. Der erste Theil wird mit Bleizuckerlösung ausgefällt und dann die beiden andern Theile hinzugefügt und an einem mässig warmen Orte vier und zwanzig Stunden unter öfterem Umrühren sich selbst überlassen. Man filtrirt den Niederschlag ab, er enthält nur wenig citronsaures Bleioxyd, viel schwefelsaures und etwas phosphorsaures Bleisalz. Die ablaufende Flüssigkeit enthält nebst freier Essigsäure viel Citronsäure und etwas Bleioxyd. Man fällt die Flüssigkeit durch essigsaures (bas.) Bleioxyd vollkommen aus, filtrirt den Niederschlag ab, rührt ihn mit Wasser an und leitet Schwefelwasserstoffgas

ein. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung wird über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet, bis sie syrupdick geworden ist. Einige Tage an der Luft in einer mit Papier bedeckten Schale stehen gelassen, erfüllt sie sich mit körnigen Krystallen von angenehm saurem Geschmack.

Eine Lösung dieser Krystalle im Wasser ist farblos, gibt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, nach Zusatz von Ammoniak eine weisse Fällung. Mit Kalkwasser entsteht kein Niederschlag in der Kälte, eben so wenig bei Zusatz einer verdünnten Lösung von Chlorcalcium. Wird aber Ammoniak zugesetzt, wodurch eine geringe Trübung eintritt, und hierauf zum Kochen erhitzt, so fällt ein reichlicher Niederschlag von citronsaurer Kalkerde nieder. Bleizuckerlösung erzeugt einen reichlichen weissen Niederschlag.

Eisenoxydsalze bewirken keine Fällung, im Gegentheil wird die Fällung des Eisenoxyd's durch Ammoniak von der Säure gehindert.

Alle diese Reactionen, sowie das Verhalten der Säure beim Erhitzen charakterisiren diese Substanz als Citronsäure. Zum Ueberfluss wurde eine Analyse der Säure und zweier Bleisalze angestellt.

Die Krystalle wurden zu Pulver zerrieben, und durch drei Wochen in Vacuo über Schwefelsäure stehen gelassen.

0,2466 Substanz gaben 0,3396 Kohlensäure und 0,1008 Wasser.

Dies entspricht, auf 100 Theile berechnet, folgender Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
12 Aeq. Kohlenstoff	37,50	37,55
8 Aeq. Wasserstoff	4,17	4,54
14 Aeq. Sauerstoff	58,33	57,91
	100,00	100,00

Der Fehler in der Wasserstoffbestimmung rührt vom Mischen im kalten Mörser her, welches in der Absicht vorgenommen wurde, ein Austreiben vom Wasser zu verhindern.

Oxalsäure, die Schunk, und Aepfelsäure, die Kuhlmann im Krapp angeben, sowie die von Andern erwähnte Weinsäure, sind in dem von mir untersuchten Krapp nicht enthalten gewesen.

Alizarin und Purpurin.

Wird das Schwefelblei, welches entsteht, wenn der violette Niederschlag, den Bleizuckerlösung in dem Krappdecoct erzeugt, unter Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, mit Alkohol ausgekocht, so erhält man eine dunkelbraungelbe Lösung, die Fett, Alizarin und Purpurin enthält. Wird sie mit Wasser vermischt, so trübt sie sich, es scheidet sich bei Zusatz von mehr Wasser eine gelbe Gallerte aus, die sich zu Flocken zusammenzieht, bestehend aus Alizarin und etwas Fett, dem geringe Mengen von Purpurin beigemengt sind, während der grössere Theil von Letzterem in dem Alkohol haltenden Wasser gelöst bleibt.

Werden die abfiltrirten Flocken getrocknet, zerrieben und auf einem Filter mit kaltem Aether ausgewaschen, so geht dieser braungefärbt durchs Filter und hinterlässt beim Verdunsten ein mit etwas Alizarin verunreinigtes Fett, von der Consistenz des Schweinefettes, und brauner Farbe. Das ausgewaschene Alizarin wurde in kochendem Aether gelöst und dieser in einem hohen Gefässe, das mit Papier lose bedeckt war, freiwillig verdunsten gelassen. Hiebei krystallisirt das Alizarin in glänzenden orangenen Blättern. Bei 100° C durch 36 Stunden getrocknet, zeigte es folgende Zusammensetzung:

0,3218 Substanz gaben 0,8016 CO_2 und 0,1094 aq.

Dies gibt auf 100 Theile berechnet folgende Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.
60 Aeq. Kohlenstoff	4500,0	67,80	67,93
19 Aeq. Wasserstoff	237,5	3,58	3,77
19 Aeq. Sauerstoff	1900,0	28,62	28,30
	6637,5	100,00	100,00

Ich muss noch bemerken, dass die Quantität des Purpurin's in dem von mir untersuchten Krapp im Verhältniss zum Alizarin verschwindend klein war, und kaum $^3/_4$ Gramm auf 25 Pfd. von der Wurzel betrug.

Obgleich ich auf die rothen Farbstoffe in einer eigenen Abhandlung ausführlich zurückzukommen gedenke, will ich hier noch einer Methode erwähnen, das Alizarin vom Purpurin zu trennen, die mir nicht ganz ohne Interesse zu sein scheint.

Wird ein Gemenge beider Körper in Aetzkalilösung aufgenommen und mit einer Lösung von Eisenvitriol in Wasser vermischt, in einem verschlossenen Gefässe sich selbst überlassen, so erhält man einen beinahe schwarzen Niederschlag, über dem sich eine missfarbige, braungelbe Lösung befindet, die mit der Luft in Berührung augenblicklich blutroth wird. Mit Salzsäure versetzt, fällt Purpurin in Flocken daraus nieder.

Man sieht daraus, dass Purpurin wie Indigo reducirt werden kann und an der Luft unter Sauerstoffaufnahme wieder regenerirt wird. Dabei entwickelt die Flüssigkeit den Geruch einer Indigküpe.

Das wässerige Decoct der Wurzel gibt, wie oben erwähnt wurde, mit Bleizuckerlösung einen violetten Niederschlag. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit einer Lösung von dreibasisch essigsaurem Bleioxyd versetzt liefert einen, im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen Niederschlag von dunkler Fleischfarbe, beinahe ziegelrother Farbe, in dem sich Ruberythrinsäure, Rubichlorsäure, nebst kleinen Mengen von Citronsäure und Spuren von Phosphorsäure an Bleioxyd gebunden vorfinden. Das wesentliche Produkt ist das ruberythrinsaure Bleioxyd.

Ruberythrinsäure.

Der so eben erwähnte Niederschlag wird in Wasser vertheilt und ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet. Nach vollendeter Zersetzung bringt man die Masse auf ein Filter und wäscht sie mit wenig kaltem Wasser aus. Die ablaufende Flüssigkeit enthält etwas Phosphorsäure, Citronsäure und Rubichlorsäure; kleine Mengen der Ruberythrinsäure färben sie gelb. Die Hauptmenge der letzteren Säure wird vom Schwefelblei zurückgehalten.

Wird das Schwefelblei zu wiederholten Malen mit Alkohol ausgekocht, die filtrirte gelbe Lösung im Wasserbade verdunstet, bis zwei Drittheile des Alkohols verjagt sind, mit Wasser vermischt und eine wässerige Lösung von Barythydrat zugefügt, so bildet sich eine kleine Menge eines weissen Niederschlages, die abfiltrirt wird. Bei Zusatz von mehr Barytwasser fällt ruberythrinsaurer Baryt in dunkelkirschrothen Flocken nieder, die man auf ein Filter bringt und abtropfen lässt.

Man bringt hierauf das Filter sammt dem Niederschlage in ein Becherglas und übergiesst es mit verdünnter Essigsäure. Der Niederschlag löst sich mit gelber Farbe unter Zurücklassung einer kleinen Menge einer braunen, klebenden Materie auf. Man neutralisirt die essigsaure Lösung so weit durch Zusatz von Ammoniak, dass nur eine kleine Menge freie Säure bleibt und setzt eine Lösung von dreibas. essigsaurem Bleioxyd hinzu. Es entsteht ein Bleisalz von zinnoberrother Farbe, das mit Wasser ausgewaschen wird, dem etwas Alkohol zugesetzt ist.

Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Alkohol angerührt und Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, die Flüssigkeit mit dem suspendirten Schwefelblei zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Beim Verdunsten der goldgelben Lösung scheiden sich Krystalle von hellgelber Farbe aus, deren Menge noch beim Erkalten zunimmt.

Diese Krystalle stellen die Ruberythrinsäure dar. Man presst sie zwischen Löschpapier, löst sie in der kleinsten erforderlichen Menge von siedendem Wasser, und lässt die siedend heiss filtrirte Flüssigkeit langsam erkalten. Die Säure scheidet sich in seidenglänzenden gelben Prismen ab, die nach und nach die ganze Flüssigkeit erfüllen. Sie werden auf mehrfach zusammengelegtes Löschpapier gelegt, um die Mutterlauge einsaugen zu lassen und über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet.

0,2840 Substanz gaben 0,5680 Kohlensäure und 0,1319 Wasser.

Diess entspricht folgender Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
72 Aeq. Kohlenstoff	5400,0	54,54	54,54
40 Aeq. Wasserstoff	500,0	5,05	5,16
40 Aeq. Sauerstoff	4000,0	40,41	40,30
	9900,0	100,00	100,00

Die Ruberythrinsäure löst sich schwierig in kaltem, leicht im heissen Wasser, in Alkohol und Aether mit goldgelber Farbe auf. Die wässerigen Lösungen der Alkalien nehmen sie mit dunkelblutrother Farbe auf. Die wässerige Lösung der Säure wird von Barytwasser in dunkelkirschrothen, voluminösen Flocken, von basisch essigsaurem Bleioxyd mit zinnoberrother Farbe gefällt. Eine wässerige Lösung der Säure mit Alaunlösung vermischt giebt auf Zusatz von Ammoniak unter Entfärbung der

Flüssigkeit einen Niederschlag, der, ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gepulvert einen Lack darstellt, der dem besten chinesischen Zinnober an Feuer und Intensität der Farbe nicht nachsteht.

Eine wässerige, mit wenig Weingeist versetzte Lösung der Säure wurde mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, bis zum Kochen erwärmt und der zinnoberrothe Niederschlag mit Alkohol haltendem Wasser ausgewaschen. Ueber Schwefelsäure im Vacuo getrocknet, gab er folgende Zusammensetzung:

0,4555 Substanz gaben 0,3797 Kohlensäure und 0,0820 Wasser.
0,3415 Substanz gaben 0,2030 Bleioxyd.

Diess giebt auf 100 Theile berechnet:

		Berechnet.	Gefunden.
72 Aeq. Kohlenstoff	5400,0	22,97	22,74
37 Aeq. Wasserstoff	462,5	1,96	2,00
37 Aeq. Sauerstoff	3700,0	15,75	15,82
10 Aeq. Bleioxyd	13945,0	59,32	59,44
	23507,5	100,00	100,00

Es sind demnach drei Aequivalente Wasser ausgetreten, während 10 Aeq. Bleioxyd aufgenommen wurden.

Wird die Ruberythrinsäure mit wässeriger Eisenchloridlösung zum Sieden erhitzt, so löst sie sich mit dunkel-braunrother Farbe auf. Beim Erkalten bleibt die Lösung klar, sie wird auf Zusatz von Salzsäure gelb und lässt die Säure in gelben Flocken fallen.

Das meiste Interesse bietet das Verhalten der Ruberythrinsäure gegen kochende Lösung ätzender Alkalien und verdünnter Mineralsäuren.

Wie schon erwähnt wurde, löst sich die Ruberythrinsäure mit blutrother Farbe in wässerigen ätzenden Alkalien auf. Wird eine solche, überschüssiges Kali enthaltende Lösung bis zum Kochen erhitzt, so verwandelt sich plötzlich die blutrothe Farbe der Lösung in die Farbe der alkalischen Alizarinlösungen um, purpurn im durchfallenden, veilchenblau im reflectirten Lichte. Auf Zusatz einer Säure entfärbt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung lebhaft orangener, voluminöser Flocken von Alizarin.

Eine wässerige Lösung der Ruberythrinsäure mit Salzsäure versetzt, wird etwas blasser gelb gefärbt, beim Erhitzen trübt sie sich, und wenn das Kochen eine Minute lang gedauert hat,

wird die Flüssigkeit zu einer Gallerte von gelber Farbe, die sich zu gelben Flocken zusammenzieht, die reines Alizarin sind.

Um den hierbei stattfindenden Vorgang kennen zu lernen, wurde eine grössere Menge von Ruberythrinsäure mit Salzsäure und Wasser gekocht, die ausgeschiedenen Flocken nach 24 Stunden abfiltrirt und mit Wasser gewaschen bei 100° getrocknet.

Sie gaben die Zusammensetzung des wasserfreien Alizarin.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit einem Gemenge von kohlensaurem Bleioxyd und Bleioxydhydrat so lange versetzt als ein Aufbrausen bemerkbar war, von dem Bleisalze abfiltrirt, im Wasserbade eingedampft, mit etwas Schwefelwasserstoffwasser versetzt, von einer Spur Schwefelblei abfiltrirt und im Wasserbade verdunstet. Es bleibt ein syrupdicker Rückstand, der auf dem Platinblech mit dem Geruch des Zuckers verkohlt, und mit Kupfervitriollösung und Kalilauge eine blaue Flüssigkeit giebt, die beim Erwärmen unter Ausscheidung von Kupferoxydul sich entfärbt.

Der Process, der hier stattfindet, lässt sich also in folgender Weise ausdrücken:

$$\underbrace{C_{72}H_{40}O_{40}}_{\text{Ruberythrinsäure}} = \underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Zucker}} + \underbrace{C_{60}H_{30}O_{30}}_{\text{Alizarin.}}$$

Es ist demnach die Ruberythrinsäure ein Körper, ganz analog der Caïncasäure, eine gepaarte Verbindung eines Kohlenhydrates, die durch Säuren und Alkalien bei höherer Temperatur in Zucker und Alizarin zerfällt, wie die Caïncasäure unter denselben Umständen sich in Zucker und Chinovasäure spaltet.

Aus der Ruberythrinsäure geht durch Zersetzung das Alizarin und der Zuckergehalt (letzterer wenigstens theilweise) der Krappwurzel hervor.

Die mikroskopischen Untersuchungen von Decaisne, welche ihn zu dem Schlusse führten, dass die rothen Farbstoffe der Wurzel aus einem gelben Körper gebildet werden, erhalten dadurch ihre volle Bestätigung und Erklärung. Higgin hat auf Grund einiger Versuche diesen Vorgang ebenfalls vermuthet.

Die Ruberythrinsäure ist schon von mehreren Chemikern bemerkt und mit mehr oder weniger andern Körpern verunreinigt, unter verschiedenen Namen aufgeführt worden. Das

appgelb von Runge, das Xanthin von Kuhlmann, Schunk
d Higgin sind eine mehr oder weniger reine Ruberythrin-
ure, am reinsten das Xanthin von Higgin. Die Angaben von
nigen, dass das Xanthin süss oder bitter schmeckt, mit Schwe-
säure einen grünen Niederschlag liefere u. s. w. beweisen,
ss Zucker, Rubichlorsäure u. dergl. beigemengt waren, denn
reinen Zustande ist die Säure geschmacklos und die Rubi-
lorsäure giebt mit Schwefelsäure ein grünes Zersetzungs-
odukt.

Aus dem Verhalten der Ruberythrinsäure gegen Säuren er-
irt sich das Vortheilhafte der Anwendung der Schwefelsäure
i der Bearbeitung des Krapp zur Darstellung von Garancin,
rânceux und Colorin. Die Menge des Alizarin wird durch
rsetzung der Ruberythrinsäure ansehnlich vermehrt und in
mselben Verhältniss das Färbevermögen des Krapp erhöht.

Rubichlorsäure.

In dem Niederschlage, den basisch essigsaures Bleioxyd in
m, mit neutralem essigsaurem Bleioxyd ausgefällten Krappde-
ct hervorbringt, ist neben den oben erwähnten Stoffen auch
bichlorsäure enthalten, an Bleioxyd gebunden. Der grösste
eil dieser Säure befindet sich aber in der, von jenem Nieder-
hlag abfiltrirten gelben Flüssigkeit gelöst. Versetzt man diese
t Ammoniak, so entsteht anfangs ein rosenrother, später ein
inahe weisser Niederschlag, der aus etwas ruberythrinsaurem,
s rubichlorsaurem, sechsbasisch essigsaurem Bleioxyd und einer
rbindung des Bleioxyds mit Traubenzucker besteht. Wird er
it Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt,
bleibt die Ruberythrinsäure grösstentheils im Schwefelblei
rück, aus dem sie gewonnen werden kann, während ein klei-
r Theil in die Flüssigkeit übergeht und sie gelb färbt. Essig-
ure, Zucker, Rubichlorsäure lösen sich im Wasser auf. Die
üssigkeit, vom Schwefelblei abfiltrirt, wird mit reiner Thier-
hle vermischt und an einem warmen Orte, in einem ver-
hlossenen Gefässe, unter öfterem Umschütteln vierundzwanzig
unden stehen gelassen. Die entfärbte, von der Kohle durch
n Filtrum getrennte Flüssigkeit wird mit basisch essigsaurem
eioxyd versetzt, von einem geringen, dadurch entstandenen
ederschlage abfiltrirt und mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung

versetzt. Es bildet sich ein weisser, Zucker und Rubichlorsäure enthaltender Niederschlag, der beim Kochen schmutzig gelb wird, an der Luft Kohlensäure anzieht und mit Ammoniak haltendem Wasser übergossen, dieses blassroth färbt. Er wird auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und unter wasserfreiem Weingeist mit trockenem Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Der meiste Zucker bleibt beim Schwefelblei zurück, etwas davon und die Rubichlorsäure lösen sich auf. Die farblose alkoholische Lösung wird im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat verdunstet, der Rückstand mit wasserfreiem Weingeist behandelt, der die Rubichlorsäure löst. Die Säure ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Wasser, farblos oder durch beginnende Zersetzung schwach gelb gefärbt. Ihre Lösungen, an der Luft im Wasserbade verdunstet, färben sich braungelb und lassen eine klebende Masse zurück. Die Rubichlorsäure hat einen faden, etwas ekelhaften Geschmack und keinen Geruch. Mit Alkalien wird sie gelb, auf Zusatz einer Säure wieder farblos. Barytwasser giebt keinen Niederschlag, eben so Bleizuckerlösung, basisch essigsaures Bleioxyd einen geringen, ammoniakhaltige Bleizuckerlösung ein voluminöses weisses Präcipitat.

Ein auf die letzte Art dargestelltes Bleisalz, im Vacuum getrocknet, gab folgende Zahlen bei der Analyse.

0,4355 Substanz gaben 0,2084 Kohlensäure und 0,062 Wasser.

0,3871 Substanz gaben 0,2785 Bleioxyd.

Diess entspricht folgender Zusammensetzung in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
84 Aeq. Kohlenstoff	6300,0	13,01	13,05
59 Aeq. Wasserstoff	737,5	1,52	1,58
65 Aeq. Sauerstoff	6500,0	13,44	13,43
25 Aeq. Bleioxyd	34862,5	72,03	71,94
	48400,0	100,00	100,00

$$C_{84}H_{59}O_{25}, 25PbO = 11(PbO, HO) + 2(C_{14}H_8O_9, 3PbO) + (C_{14}H_8O_9, 2PbO.)$$

Die Anwesenheit von Bleioxydhydrat erklärt sich aus der Anwendung ammoniakalischer Bleizuckerlösung.

Dr. E. Willigk, der sich in meinem Laboratorium mit einer Untersuchung des Krautes der *Rubia tinctorum* beschäftigt, hat die Rubichlorsäure in demselben aufgefunden und zwei

Bleisalze derselben untersucht. Die genaueren Daten darüber werden in seiner Abhandlung erscheinen; ich führe hier nur kurz die Resultate an, die er erhielt.

Ein Bleisalz von der Formel $C_{14}H_{9}O_{10} + 3PbO$ giebt nach Abzug des Bleioxydes:

	Berechnet.	Gefunden.
14 Aeq. Kohlenstoff	48,56	48,42
9 Aeq. Wasserstoff	5,20	5,55
10 Aeq. Sauerstoff	46,24	46,03
	100,00	100,00

Ein zweites Bleisalz aus Krappkraut dargestellt gab:

	Berechnet.	Gefunden.
28 Aeq. Kohlenstoff	8,60	8,56
23 Aeq. Wasserstoff	1,18	1,19
25 Aeq. Sauerstoff	10,24	10,21
14 Aeq. Bleioxyd	79,98	80,04
	100,00	100,00

$$C_{28}H_{23}O_{25},\ 14PbO = (C_{14}H_{8}O_{9},\ 3PbO) + (C_{14}H_{8}O_{9},\ 4PbO) + 7(PbO,\ HO).$$

Hr. R. Schwarz, der sich in meinem Laboratorium mit der Untersuchung des Krautes der *Asperula odorata* befasste, fand die Rubichlorsäure in dieser Pflanze. Ein Bleisalz dieser Säure gab ihm folgende Zahlen bei der Analyse:

	Berechnet.	Gefunden.
42 Aeq. Kohlenstoff	17,51	17,56
30 Aeq. Wasserstoff	2,08	20,9
33 Aeq. Sauerstoff	18,37	18,27
8 Aeq. Bleioxyd	62,04	62,08
	100,00	100,00

$$C_{42}H_{30}O_{33},\ 8PbO = [3(C_{14}H_{8}O_{9}) + 2PbO] + 5(PbO,\ HO).$$

Die Formel $C_{14}H_{8}O_{9}$ wird durch die Zersetzungsweise dieser Substanz durch Säuren, bei höherer Temperatur, bestätigt. Mit Salzsäure versetzt, wird beim Erwärmen die Flüssigkeit erst blau, dann grün, und setzt ein dunkelgrünes, in Alkalien mit blutrother Farbe lösliches Pulver ab, das beim Trocknen bei 100° C. missfarbig wird, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unter Aufnahme von Ammoniak und Sauerstoff (?) sich violett färbt. Diesen Körper will ich Chlorrubin nennen. Debus hat zwei Analysen dieser Substanz mitgetheilt, die den von mir und Herrn Schwarz angestellten zur Bestätigung dienen. Er hat dafür die Formel $C_{30}H_{14}O_{11}$ berechnet, an deren Stelle ich

die Formel $C_{60}H_{27}O_{22}$ setze, die mit seinen Analysen vollkommen übereinstimmt.

	Berechnet.	Gefunden.	
60 Aeq. Kohlenstoff	63,94	63,94	63,67
27 Aeq. Wasserstoff	4,80	5,02	4,94
22 Aeq. Sauerstoff	31,26	31,04	31,39
	100,00	100,00	100,00

$$C_{60}H_{27}O_{22} = 5(C_{12}H_4O_3) + 7Aq.$$

Herr Schwarz hat diesen Körper aus dem Kraut der *Asperula* dargestellt; die Analyse gab:

	Berechnet.	Gefunden.
12 Aeq. Kohlenstoff	61,01	61,17
6 Aeq. Wasserstoff	5,08	5,07
5 Aeq. Sauerstoff	33,91	33,76
	100,00	100,00

$$C_{12}H_6O_5 = C_{12}H_4O_3 + 2HO.$$

Ich habe diesen Körper aus einer mit Salzsäure versetzten Lösung der Rubichlorsäure durch Erhitzen im Wasserbade dargestellt, wobei er sich theils in Flocken, theils an der Oberfläche in kupferroth glänzenden Häuten ausschied. Er wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,3971 Substanz gaben 0,999 Kohlensäure und 0,157 Wasser. Diess entspricht folgender Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden
24 Aeq. Kohlenstoff	1800,0	68,90	68,61
9 Aeq. Wasserstoff	112,5	4,31	4,39
7 Aeq. Sauerstoff	700,0	26,79	27,00
	2612,5	100,00	100,00

$$C_{24}H_9O_7 = 2(C_{12}H_4O_3) + 1Aq.$$

Bei der Bereitung geht ein saures Wasser, Salzsäure und Ameisensäure haltig über, wenn in einer Retorte operirt wird, das Destillat theilweise mit Kali neutralisirt und destillirt, giebt eine Flüssigkeit, die mit Kali gesättigt, Silbersalze und Quecksilberoxydsalze reducirt.

$$\underbrace{C_{14}H_8O_9}_{\text{Rubichlorsäure}} = \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{C_{12}H_4O_3}_{\text{Chlorrubin}} + 2HO$$

Je nach der längeren oder kürzeren Dauer des Erwärmens, der grösseren oder geringeren Menge der verwendeten Salzsäure, der Höhe der Temperatur, erscheint das Chlorrubin mehr blaugrün oder grasgrün oder schwarzgrün gefärbt und enthält, im Vacuo getrocknet, wechselnde Mengen von chemisch gebundenem

Wasser. Ich habe hier jene Analyse angeführt, die mir die kleinste Menge von Wasser lieferte. Dieses Chlorrubin verbrennt selbst bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd so schwierig wie Steinkohle. Die Salzsäure bringt auch bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe Zersetzung zu Stande, nur ist eine Zeit von mehreren Monaten zur Beendigung derselben erforderlich.

Ausser Alizarin, Purpurin in sehr kleiner Menge, Ruberythrinsäure, Citronsäure, Zucker und etwas Fett, war in dem wässrigen Decocte des von mir untersuchten Krapp, keine Substanz enthalten. Weder das Rubiacin von Schunk, noch dessen Rubian, Alpha- und Betaharz konnten aufgefunden werden, möglicher Weise sind diese Körper Zersetzungsproducte, in Folge der Anwendung kräftiger Reagentien entstanden, mit denen die Wurzel behandelt wurde.

In dem mit siedendem Wasser erschöpften Krapp blieb noch ein nicht unwesentlicher Gehalt von Farbstoff zurück, der durch Auskochen mit Weingeist theilweise gewonnen werden konnte. Aus der mit Alkohol erschöpften Wurzel wurde durch Kochen mit Aetzkali haltendem Wasser Pectinsäure ausgezogen, die beim Sättigen der Flüssigkeit mit Salzsäure in braunen gallertartigen Flocken sich ausschied. Durch Kochen mit Alkohol konnte aus der Pectinsäure noch Alizarin ausgezogen werden.

Auch der mit Kalilösung behandelte Krapp hält noch Farbstoff zurück. Das einzige Mittel, alles Färbende aus dem Krapp auszuziehen, ist das Kochen der Wurzel mit schwefelsäurehaltigem Weingeist. Die in Wasser, Alkohol und Alkalien unlöslichen Verbindungen des Alizarin, werden durch die Schwefelsäure zerlegt und das frei gewordene Alizarin löst sich in dem heissen Weingeist auf.

Hätte man die Zusammensetzung des Krapp und das Verhalten seiner Bestandtheile noch so genau gekannt, man hätte kein zweckmässigeres Verfahren zur Gewinnung der grösstmöglichen Menge von Alizarin wählen können, als das von Lagier und Thomas zur Darstellung von Colorin benutzte. Die Schwefelsäure zersetzt die Verbindungen des Alizarin's, macht letzteres in Alkohol löslich, zerstört die Ruberythrinsäure und erzeugt daraus eine neue Menge von Alizarin. Das aus seinen Verbindungen ausgeschiedene, löslich gewordene, so wie das

durch Zersetzung der Ruberythrinsäure erzeugte Alizarin wird aus dem verkohlten Krapp durch Alkohol ausgezogen.

Ich habe mir ferner die Ueberzeugung verschafft, dass die rothe Farbe, welche der Krapp beim Färben liefert, ein Doppelsalz von Alizarin mit Thonerde und Zinnoxyd ist. Mit Zinnsalz gebeizte Stücke von Zeug (Schafwollzeug) in eine siedende Lösung von Alizarin in Alaunlösung*) geworfen, sind nach fün Minuten schön gelb gefärbt. Kocht man sie in ein wenig ammoniakhaltendem Wasser und wäscht sie aus, so sind sie nach dem Trocknen türkischroth gefärbt. Bei diesem Verfahren sind Gallus, Sumach, Kreide, Mist, Oel und fette Säuren ganz ausgeschlossen und dennoch kömmt die eigentliche Farbe zum Vorschein.

Ich sehe die Unvollkommenheit der vorliegenden Arbeit recht wohl ein, und werde suchen, in der zweiten Abhandlung das Mangelhafte zu ergänzen und das Fehlende hinzuzufügen.

Prag, den 18. April 1851.

LXXX.

Ueber das Kraut der *Asperula odorata.*

Von

Robert Schwarz.

(A. d. Sitzungsberichten d. k. Akad. d. Wissensch. z. Wien.)

In dem Kraute dieser Pflanze ist ein wohlriechender Stoff enthalten, dessen Identität mit dem Stearopten der Tonkabohnen (*Dipterix odorata*) und dem riechenden Bestandtheile des *Trifolium melilotus* und *Anthoxanthum odoratum* von Bleibtreu bewiesen wurde. Die übrigen Bestandtheile dieser Pflanze blieben unbekannt. Auf Veranlassung des Herrn Professor Rochleder und unterstützt durch dessen freundlichen Rath habe ich diese, in die Familie der Rubiaceen gehörige Pflanze der Untersuchung unterworfen, um die darin enthaltenen Stoffe kennen zu lernen. Die Versuche, welche ich angestellt habe und deren Resultate will ich in den folgenden Zeilen kurz beschreiben.

---

*) Der man eine kleine Menge Ammoniak zugesetzt hat.

Es fand sich ausser dem Coumarin, eine Gerbsäure, welche die Eisenoxydsalze intensiv grün färbt und ein eigenthümlicher farbloser Körper, der sich durch die Eigenschaft auszeichnet, mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt, ein grünes in Wasser unlösliches Zersetzungsproduct zu liefern. Dieser Körper, welcher von Dr. E. Willigk im hiesigen Laboratorium in dem Kraute der *Rubia tinctorum* aufgefunden wurde und nach der Untersuchung von Professor Rochleder in der Wurzel der Färberröthe enthalten ist, wird unter dem Namen Rubichlorsäure beschrieben werden. Die eisengrünende Gerbsäure will ich mit dem Namen Aspertannsäure bezeichnen. Die Aspertannsäure, Rubichlorsäure und das Coumarin machen die Hauptbestandtheile des Krautes der *Asperula odorata* aus. Ich werde am Schlusse noch zweier Säuren erwähnen, die in sehr kleiner Menge in dieser Pflanze enthalten sind, deren Reindarstellung aber mir nicht so vollkommen gelungen ist, dass ich mehr als die gegründete Vermuthung aussprechen kann, dass die eine davon mit der Catechusäure (von Nauclea oder Uncaria Gambir, ebenfalls einer Pflanze der Familie der Rubiaceen) identisch ist, die andere aber mit der Citronsäure, einer Säure, welche von Professor Rochleder und Dr. E. Willigk in dem Kraute und der Wurzel von *Richardsonia scabra* (Familie der Rubiaceen) nachgewiesen wurde, und sich auch in der Wurzel der *Rubia tinctorum* nach den Versuchen von Professor Rochleder vorfindet.

Aspertannsäure.

Das wässerige Decoct des Krautes der *Asperula odorata* färbt sich beim Zusatz einer verdünnten Lösung eines Eisenoxydsalzes dunkelgrün. Diese Reaction rührt von der Gegenwart der Aspertannsäure her. Mit Bleizuckerlösung entsteht ein schmutziggrün gefärbter Niederschlag, der ausser Schwefel- und Phosphorsäure, Aspertannsäure, Catechusäure (?) Citronsäure (?) das theilweise veränderte Chlorophyll, kleine Mengen von Fett und etwas Coumarin enthält, wodurch er einen angenehmen Geruch nach Heu erhält.

Wird die Flüssigkeit, die von diesem Niederschlage abfiltrirt wurde und die lichtgelb gefärbt ist, mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, so bildet sich ein schön citronengelber

Niederschlag in dem ebenfalls Aspertannsäure, etwas Rubichlorsäure und Spuren von Coumarin enthalten sind.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Ammoniak einen Niederschlag, der Rubichlorsäure und Zucker enthält. Um Verbindungen der Aspertannsäure zu erhalten, wurde die Darstellung einiger Bleisalze versucht. Das Bleioxyd giebt Salze von verschiedener Basicität und es wäre daher erwünscht gewesen, Verbindungen mit andern Basen zu erzeugen; allein die leichte Veränderlichkeit der Säure machte alle Bemühungen der Art fruchtlos. Kali, Natron, Kalk und Baryt mit der Säure in Berührung gebracht, erhöhen ihre Begierde Sauerstoff aufzunehmen so sehr, dass man nicht im Stande ist, eine Verbindung dieser Basen mit der unveränderten Säure darzustellen. Kupferoxydsalze werden in eine Verbindung der oxydirten Säure mit Kupferoxydul verwandelt. Ich war daher genöthigt, bei der Bereitung der Bleioxydverbindungen stehen zu bleiben, deren Darstellungsart und Zusammensetzung ich hier anführen will.

Das Kraut der Asperula wurde mit Weingeist ausgekocht, das weingeistige Decoct filtrirt, der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, der Rückstand mit Wasser vermischt und von den ausgeschiedenen grüngefärbten, aus Chlorophyll und etwas Fett bestehenden Flocken abfiltrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist grünlichbraun gefärbt und giebt mit wässriger Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd einen schmutziggrünen harzartig klebenden Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und dann mit Essigsäure übergossen wurde. Ein Theil bleibt in der mässig verdünnten Essigsäure ungelöst, während ein anderer sich mit gelber Farbe löste.

Die filtrirte, essigsaure Lösung wurde theilweise mit absolutem Alkohol ausgefällt, der zuerst erscheinende grüngefärbte Niederschlag abfiltrirt, beseitigt und hierauf wasserfreier Weingeist so lange zugesetzt, als hiedurch noch ein Niederschlag entstand. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt, mit wasserfreiem Weingeist ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet.

Seine Zusammensetzung war folgende:

9,3740 Substanz gaben **0,3545** Kohlensäure u. **0,0845** Wasser.
0,3325 ,, ,, **0,1695** Bleioxyd.

Diess giebt auf 100 Theile berechnet:

		Berechnet.	Gefunden.
56 Aeq. Kohlenstoff	336	25,79	25,85
33 Aeq. Wasserstoff	33	2,53	2,50
33 Aeq. Sauerstoff	264	20,29	20,68
6 Aeq. Bleioxyd	669,36	51,39	50,97
	1302,36	100,00	100,00

$C_{56}H_{33}O_{33}$, $6PbO = 4(C_{14}H_8O_8) + 6PbO + 1aq$. Die Formel dieses basischen Salzes lässt sich betrachten als: $(4[C_{14}H_8O_8] + 5PbO) + PbO, HO$.

Die von dem erwähnten Bleisalze abfiltrirte weingeistige Flüssigkeit, wurde mit 3basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch ein eigelber Niederschlag entstand, der mit Weingeist gewaschen, dann unter Alkohol durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. — Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit durch gelindes Erwärmen vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreit, gab auf Zusatz von alkoholischer Bleizuckerlösung einen schön citronengelben Niederschlag, der mit Alkohol gewaschen, bei 100° C. getrocknet wurde. —

I. 0,4500 Subst. von diesem Salze gaben 0,4360 Kohlens. und 0,1000 Wasser.
II. 0,4515 „ „ „ „ „ 0,4350 Kohlens. und 0,1020 Wasser.
0,2930 „ „ „ „ „ 0,1530 Bleioxyd.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

			Berechnet.	Gefunden.
28 Aeq. Kohlenstoff	168	26,34	26,21	26,26
15 „ Wasserstoff	15	2,35	2,46	2,50
15 „ Sauerstoff	120	18,83	18,95	18,86
3 „ Bleioxyd	334,68	52,48	52,38	52,38
	637,68	100,00	100,00	100,00

$C_{28}H_{15}O_{15}$, $3PbO = C_{14}H_7O_7$, $2PbO + C_{14}H_7O_7$, PbO, HO.

Das wässrige Decoct des Krautes wurde mit neutralem essigsauren Bleioxyd versetzt, der grüne Niederschlag auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, in Essigsäure gelöst, die essigsaure Lösung mit 3basisch essigsaurem Bleioxyd in kleiner Menge versetzt, der entstandene geringe Niederschlag entfernt und die Flüssigkeit hierauf vollständig mit 3basisch essigsaurem Bleioxyd ausgefällt. Der gelbe Niederschlag ähnlich dem chromsauren Bleioxyd, mit Wasser gewaschen und bei 100° C. getrocknet gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,2965 Substanz gaben 0,2250 Kohlensäure und 0,0490 Wasser.
0,2830 „ „ 0,1755 Bleioxyd.

Dies giebt auf 100 Theile berechnet:

			Berechnet.	Gefunden.
56 Aeq.	Kohlenstoff	336	20,86	20,69
30 „	Wasserstoff	30	1,86	1,83
30 „	Sauerstoff	240	14,99	15,47
9 „	Bleioxyd	1004,04	62,29	62,01
		1510,04	100,00	100,00

$$C_{56}H_{30}O_{30},9PbO = 4(C_{14}H_7O_7) + 9PbO + 2Aq.$$

Diese Formel lässt sich auch betrachten als $2(C_{14}H_7O_7, 3PbO) + 2(C_{14}H_8O_8,) 3PbO$.

Ich halte es für überflüssig die Analyse mehrerer Salze anzuführen, die in ähnlicher Weise bereitet mit den erwähnten 3 Salzen eine übereinstimmende Zusammensetzung ergaben. (Man ersieht aus den angeführten Analysen, dass in den Salzen eine Säure enthalten ist, die aus 14 Aeq. Kohlenstoff besteht und Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten. Es wurde eine zahlreiche Menge von Salzen dargestellt, aber niemals eines erhalten, in welchem die an das Oxyd gebundene Säure der Formel $C_{14}H_7O_7$ entsprochen hätte. Die Säure $C_{14}H_8O_8$ scheint daher ein Aequivalent Wasserstoff und Sauerstoff, jedoch nur schwierig gegen Metalloxyde austauschen zu können.

Um die Säure im isolirten Zustande kennen zu lernen, wurde ein Bleisalz derselben in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, die gelbe Lösung vom Schwefelblei abfiltrirt und in einem Strom von Kohlensäure im Wasserbade eingedampft. Nachdem das Wasser abdestillirt war, wurde der Rückstand aus der Retorte herausgenommen. Er stellte eine schwach bräunlichgelbe Masse von säuerlichem, zusammenziehendem Geschmack ohne Geruch dar, leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Aether, an der Luft begierig Feuchtigkeit anziehend. Die Säure nimmt in Berührung mit Luft Sauerstoff auf und färbt sich dadurch dunkler. Da sie nach noch so langem Stehen im luftleeren Raume über Schwefelsäure immer klebend bleibt, wurde sie bei 100° C. getrocknet.

Die Formel $C_{14}H_9O_9$ stimmt nahe mit der gefundenen Zusammensetzung. 0,3400 Substanz gaben 0,6370 Kohlensäure und 0,1590 Wasser.

			Berechnet.	Gefunden.
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	50,90	51,08
9 Aeq.	Wasserstoff	9	5,45	5,19
9 Aeq.	Sauerstoff	72	43,65	43,73
		165	100,00	100,00

Die Formel $C_{14}H_9O_9$ würde das Hydrat der Säure darstellen, in den Salzen ist die Säure $C_{14}H_8O_8$ enthalten, aus der noch 1 Aequivalent Wasser unter Umständen ausgetrieben werden kann. So wäre denn die Formel des Aspertannsäurehydrats $C_{14}H_8O_8 + HO$.

Die bei der oben erwähnten Analyse gefundenen Zahlen stimmen auch nahe mit der Formel $C_{14}H_8O_9$ überein und es wäre diese Zusammensetzung durch eine beginnende Oxydation zu erklären, $C_{14}H_8O_8 + O = C_{14}H_8O_9$.

Eine Lösung dieser Säure in Wasser gibt mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung ohne Niederschlag.

Mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt, zeigt sich keine sichtbare Veränderung, obwohl eine Zersetzung der Säure hiebei Statt findet.

Mit salpetersaurer Silberoxydlösung versetzt, entsteht eine Ausscheidung von metallischem Silber.

Alkalien bewirken eine braunrothe Färbung der Flüssigkeit die unter Sauerstoffabsorption dunkler, zuletzt undurchsichtig, schwarzbraun wird.

Eiweiss und Leimlösung werden nicht gefällt, Brechweinsteinlösung bringt keinen Niederschlag hervor.

Kupferoxydlösungen erzeugen eine dunkelgrüne Färbung. Bleisalze, sowohl die neutralen, als die basischen erzeugen gelbe Niederschläge.

Um sich zu überzeugen, wie weit die Absorption von Sauerstoff bei einer Auflösung der Säure nach Zusatz von Alkali gehe, wurde eine concentrirte wässerige Lösung der Säure mit Aetzkalilösung versetzt, in einer flachen Schale lose mit Papier bedeckt, der Einwirkung der Luft dargeboten.

Nachdem in der Flüssigkeit, die undurchsichtig dunkelbraun gefärbt wurde, keine Veränderung mehr vor sich ging, wurde sie mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleizuckerlösung versetzt, wobei ein geringer rothbrauner Niederschlag entstand, von dem die Flüssigkeit abfiltrirt und mit 3basisch essigsaurem Bleioxyde gefällt wurde.

Der entstandene, graue ins Rothe ziehende Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Weingeist gewaschen

(in Wasser ist er ziemlich leicht löslich) und bei 100° C. getrocknet.

0,4060 Substanz gaben 0,1295 Kohlensäure und 0,0305 Wasser.

0,3390 Substanz gaben 0,2780 Bleioxyd.

Dies entspricht auf 100 Theile berechnet, folgender Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
36 Aeq. Kohlenstoff	216,00	8,80	8,69
20 Aeq. Wasserstoff	20,00	0,81	0,83
26 Aeq. Sauerstoff	208,00	8,58	8,48
18 Aeq. Bleioxyd	2008,08	81,81	82,00
	2452,08	100,00	100,00

$C_{36}H_{20}O_{26}$, $18PbO = 2\ [C_{12}H_5O_7,\ 5PbO] + (C_{12}H_5O_7,\ 3PbO) + 5\ (PbO,\ HO)$.

Man sieht aus diesen Zahlen, dass bei der Einwirkung des Sauerstoffes eine Zersetzung der Säure stattgefunden habe. Aus $C_{14}H_8O_8$ ist $C_{12}H_5O_7$ oder $C_{12}H_6O_8$ geworden, es sind demnach C_2H_2 in irgend einer Form ausgetreten, während der Rest der Atome mit der Base vereinigt blieb.

Diese Zusammensetzung ist analog jener, welche unter denselben Verhältnissen die Kaffeegerbsäure erleidet. $C_{14}H_8O_7$ geht nach Liebich mit Kali der Einwirkung der Luft ausgesetzt in $C_{12}H_6O_5$ über, später in $C_{12}H_5O_6$ und $C_{12}H_4O_7$. Die Chinovagerbsäure geht nach Dr. Hlasiwetz in Chinovaroth über ($C_{14}H_8O_7$) gibt $C_{12}H_6O_5$. Es scheinen demnach 2 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff in dieser Säure in anderer Form enthalten zu sein, als die übrigen 12 Aeq. Kohlenstoff und 6 Aeq. Wasserstoff. Dieses Austreten von 2 Aeq. Kohlenstoff kann auch, wie ich später anführen werde, durch die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure bei höherer Temperatur bewerkstelligt werden. Einen Beweis von der Leichtigkeit, womit die Oxydation der Aspertannsäure vor sich geht, gibt ihr Verhalten zu einer Lösung von Kupferoxydsalzen. —

Eine Lösung der reinen Säure wurde mit kohlensaurem Kupferoxyd versetzt und gelinde erwärmt, wodurch eine grüne Lösung eines Kupfersalzes entstand, das durch Zusatz von Alkohol einen schön grünen Niederschlag lieferte, der mit Alkohol gewaschen, bei 100° C. getrocknet wurde, wobei er eine graubraune Farbe annahm.

0,21,40 Subst. gaben 0,2015 Kohlensäure und 0,0695 Wasser.

0,16,15 „ „ 0,0625 Kupferoxyd (= 38,13 % ent-

sprechend 33,98 % Kupferoxydul). Nach Abzug des Kupferoxyduls, von dessen Gegenwart im Salze ich mich überzeugt habe, bleibt für die damit verbundene Säure folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
14 Aeq. Kohlenstoff	84	38,88	38,88
12 Aeq. Wasserstoff	12	5,55	5,43
15 Aeq. Sauerstoff	120	55,57	55,69
	216	100,00	100,00

$C_{14}H_{12}O_{15} = C_{14}H_7O_{10} + 5$ Aq. Aus $C_{14}H_8O_8$ ist ein Aequivalent Wasserstoff ausgetreten, während 2 Aequivalente Sauerstoff aufgenommen wurden. Der Sauerstoff rührt theilweise vom Kupferoxyd her, welches dadurch in Kupferoxydul übergeführt wurde.

Wird eine wässerige Lösung von Aspertannsäure mit mässig verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht und so lange im Kochen erhalten, bis die neutralisirte Flüssigkeit mit Eisenchloridlösung keine grüne Färbung mehr zeigt, dann durch Zusatz von einer eben hinreichenden Menge 3basisch essigsaurem Bleioxyd die Schwefelsäure als schwefelsaures Bleioxyd entfernt, so bringt in der abfiltrirten, Essigsäure haltenden Flüssigkeit 3basisch essigsaures Bleioxyd einen Niederschlag von lichtgelber Farbe hervor, der auf einem Filter mit Alkohol gewaschen und bei 100° C. getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigte. —

0,3160 Subst. gaben 0,2675 Kohlensäure und 0,0430 Wasser.
0,3360 „ „ 0,2520 Bleioxyd.

		Berechnet.	Gefunden.
60 Aeq. Kohlenstoff	360,0	23,11	23,06
21 Aeq. Wasserstoff	21,0	1,34	1,48
21 Aeq. Sauerstoff	168,0	10,91	10,52
9 Aeq. Bleioxyd	1003,94	64,64	64,94
	1552,94	100,00	100,00

$C_{60}H_{21}O_{21}, 9PbO = 4\,[C_{12}H_4O_4, 2PbO] + [C_{12}H_4O_4, PbO, HO]$.

Denken wir uns das Bleioxyd des Salzes durch Wasser ersetzt, so ist die Formel dieses Körpers $C_{12}H_4O_4 + 2HO = C_{12}H_6O_6$.

Die Entstehung dieser Substanz aus der Aspertannsäure ist aus folgendem Schema ersichtlich

Aspertannsäure $= C_{14}H_8O_8$
Durch Schwefelsäure erzeugte Substanz $= C_{12}H_6O_6$
$C_2\,H_2O_2$

Der Rest der Atome $C_2H_2O_2$ scheint als Essigsäure $C_4H_4O_4 = C_4H_3O_3 + HO$ ausgetreten zu sein, wenigstens war keine Bildung von Zucker oder ähnlicher Substanz wahrzunehmen.

Die Formel der Aspertannsäure würde dadurch sich jener der Kaffeegerbsäure und Chinovagerbsäure anschliessen.

Kaffeegerbsäure $= C_{14}H_8O_7 = C_2H_2O_2 + C_{12}H_6O_5$
Chinovagerbsäure $= C_{14}H_8O_7 = C_2H_2O_2 + C_{12}H_6O_5$
Aspertannsäure $= C_{14}H_8O_8 = C_2H_2O_2 + C_{12}H_6O_6$

Bei der ersten dieser Säuren wäre demnach $C_2H_2O_2$ als Aldehyd der Ameisensäure, bei der zweiten als Kohlenhydrat, das bei der Abscheidung in Zucker übergeht, bei der dritten Säure als eine Verbindung enthalten, die bei ihrem Austritt in Essigsäure übergeht.

Die Aspertannsäure vervollständigt die Reihe der Säuren, welche in den verschiedenen Pflanzen der Familie der Rubiaceen im hiesigen Laboratorium nachgewiesen wurden.

Ipecacuanhasäure $C_{14}H_8O_6 + HO$
Kaffeegerbsäure $C_{14}H_8O_7$
Chinovagerbsäure $C_{14}H_8O_7$
Aspertannsäure $C_{14}H_8O_8$

Alle 4 Säuren zeigen in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten eine grosse Uebereinstimmung.

Rubichlorsäure.

Es wurde schon zu Anfang dieser Abhandlung erwähnt, dass sich in dem Kraute der *Asperula odorata* eine farblose Materie befindet, die mit Salzsäure oder Schwefelsäure in ihrer wässerigen Lösung bei höherer Temperatur sich zersetzt und ein grünes unlösliches Produkt liefert. Wird ein wässeriges Decoct des Krautes mit neutralem essigsauren Bleioxyd versetzt, so ist in diesem Niederschlage kaum mehr, als eine Spur der Rubichlorsäure enthalten. Mehr davon findet sich in dem Niederschlage, der durch 3basisch essigsaures Bleioxyd in der Flüssigkeit entsteht, die von der ersten Fällung abfiltrirt wurde, die Bleizuckerlösung hervorbrachte. Die grösste Menge endlich nebst etwas Zucker ist in dem Niederschlage enthalten, den Ammoniak in der Flüssigkeit erzeugt, die von dem mit 3basisch essigsaurem Bleioxyd enthaltenen Niederschlage abfiltrirt wurde.

Dieser letzte blassgelbe Niederschlag wurde mit Alkohol lange gewaschen, um das Wasser zu entfernen, dann mit wasserfreiem Alkohol angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung wurde gelinde erwärmt, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu entfernen und dann mit einer alkoholischen Bleizuckerauflösung, der einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren, vermischt. Es entsteht ein weisser Niederschlag, der über Schwefelsäure und Aetzkali ins Vacuum gebracht wird.

Er wird dabei gelb und durchsichtig, stellt aber nach dem Zerreiben wieder ein vollkommen weisses Pulver dar.

0,6580 Subst. gaben 0,4240 Kohlensäure und 0,1240 Wasser.
0,4115 „ „ 0,2555 Bleioxyd.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
42 Aeq. Kohlenstoff	252,0	17,51	17,56
30 Aeq. Wasserstoff	30,0	2,68	2,09
33 Aeq. Sauerstoff	264,0	18,37	18,27
8 Aeq. Bleioxyd	892,48	62,04	62,08
	1438,48	100,00	100,00

$C_{42}H_{30}O_{33}, 8PbO = 3 (C_{14}H_{10}O_{11}) + 8PbO = 3 (C_{14}H_{8}O_{9})$
$2 PbO + 6 PbO, HO.$

Ich fand es überflüssig, die Darstellung dieser Verbindung zu wiederholen, da, wie schon oben bemerkt wurde, die Analysen von Dr. E. Willigk mit diesem Körper, aus dem Kraute der *Rubia tinctorum* dargestellt und von Professor Rochleder mit der aus der Wurzel derselben Pflanze gewonnenen Substanz angestellt, dieselben Resultate gaben. Dieser Körper, in wässeriger Lösung mit Salzsäure vermischt und im Wasserbade erwärmt, giebt Ameisensäure und einen grünen flockigen Niederschlag, der abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet wurde.

0,3160 Substanz gaben 0,7090 Kohlensäure und 0,1445 Wasser.

Dies giebt in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
12 Aeq. Kohlenstoff	72	61,01	61,17
6 Aeq. Wasserstoff	6	5,08	5,07
5 Aeq. Sauerstoff	40	33,91	33,76
	118	100,00	100,00

Die Entstehung dieses Körpers, den ich Chlorrubin nennen will, und der Ameisensäure aus der Rubichlorsäure erklärt sich einfach aus folgendem Schema:

$$\underbrace{C_{14}H_8O_9 =}_{\text{Rubichlorsäure}} \left\{ \begin{array}{l} \underbrace{C_{12}H_6O_5}_{\text{Chlorrubin.}} \\ \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäurehydrat.}} \end{array} \right.$$

Bei 100° C. lässt sich dieser grüne Körper nicht trocknen, er wird dabei missfarbig und durch die Analyse kann man sich überzeugen, dass er Sauerstoff aufgenommen hat.

Er löst sich in Kalilauge und Ammoniak mit schön rother Farbe auf, und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt.

Debus, der ihn aus der Krappwurzel dargestellt hatte, stellt für ihn die Formel $C_{30}H_{14}O_{11}$ auf. Die Formel $C_{60}H_{27}O_{22}$ stimmt ganz vollkommen mit den analytischen Resultaten von Debus überein. $C_{60}H_{27}O_{22} = 5(C_{12}H_4O_3) + 7HO$. Die Formel $C_{12}H_4O_3$ ist aber $= C_{12}H_6O_5 - 2HO$.

Es ist nicht angegeben, in welcher Weise der Körper getrocknet wurde, den Debus zur Analyse verwandte. Man sieht jedenfalls, dass die Formel des grünen Körpers $C_{12}H_6O_5$ geschrieben werden muss: $C_{12}H_4O_3 + 2HO$. (S. d. Abhdlg. d. Prof. Rochleder über die Wurzel der *Rubia tinctorum*.)

Zu Anfang dieser Abhandlung habe ich angegeben, dass ausser dem Coumarin, der Aspertannsäure und Rubichlorsäure noch zwei Säuren in sehr geringer Menge in dem Kraute der *Asperula* enthalten sind.

Wenn das wässerige Decoct des Krautes von *Asperula odorata* mit Bleizuckerlösung gefällt wird, entsteht, wie schon öfters erwähnt wurde, ein schmutzig grüner Niederschlag. — Mit Essigsäure einige Zeit in Berührung, löst er sich theilweise auf. — Der in der Essigsäure nicht gelöste Theil, mit Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelblei abfiltrirt, giebt eine gelblich gefärbte Lösung, in welcher Phosphorsäure und Schwefelsäure und ausserdem die organischen Säuren der *Asperula* enthalten sind. — Von Aspertannsäure wenig, etwas mehr von einer zweiten Säure, auf die ich später zurückkomme, und eine geringe Menge von einer dritten

Säure, die Citronsäure zu sein scheint. — Diese Flüssigkeit wurde in 3 Theile getheilt, das eine Drittheil mit Bleizuckerlösung versetzt, so lange ein Niederschlag entstand, und die beiden andern Theile der Flüssigkeit zugesetzt. — Nach längerem Digeriren wurde der Niederschlag, grösstentheils aus schwefelsaurem und phosphorsaurem Bleioxyd bestehend, abfiltrirt und bei Seite gethan, die abfiltrirte Flüssigkeit vollständig mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag in Essigsäure gelöst, wobei ein geringer Theil zurückblieb, und die Lösung mit 3basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt. — Der entstandene Niederschlag, mit Weingeist ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet, gab folgende Resultate:

0,3215 Subst. gaben 0,2165 Kohlensäure und 0,0450 Wasser.
0,3395 „ „ 0,2225 Bleioxyd.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
56 Aeq. Kohlenstoff	336,00	15,21	15,25
31 Aeq. Wasserstoff	31,00	1,40	1,55
49 Aeq. Sauerstoff	392,00	17,74	17,67
13 Aeq. Bleioxyd	1450,28	65,65	65,53
	2209,28	100,00	100,00

$C_{56}H_{31}O_{49}, 13\,PbO = 2\,(C_{12}H_5O_{11}, 3\,PbO) + (C_{12}H_5O_{11}, HO\ 2\,PbO) + 5\,(C_4H_3O_3,PbO)$.

Diese Zusammensetzung stimmt mit der eines Salzes überein, das von Prof. Rochleder und Dr. E. Willigk aus dem Kraute und der Wurzel von *Richardsonia scabra* dargestellt wurde.

Ich muss aber anführen, dass es mir nicht gelang, die Citronsäure im krystallisirten Zustande darzustellen, während diese Säure aus der *Richardsonia scabra* in wohlausgebildeten Krystallen erhalten werden kann. — Es gab übrigens die durch Behandlung des erwähnten Salzes mit Schwefelwasserstoff erhaltene Flüssigkeit alle Reactionen einer Lösung von Citronsäure. — Wenn das wässerige Decoct der *Asperula* mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag mit Essigsäure digerirt, die saure Lösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt und der auf Zusatz der ersten Tropfen entstehende Niederschlag für sich gesammelt wird, so erhält man ein gelbes Bleisalz, das beim Trocknen bei 100° C. grün wird, während der später folgende Niederschlag von aspertannsaurem Bleioxyd seine Farbe unverändert behält.

Ich gebe hier die Resultate von Analysen mehrerer auf diese Art dargestellten Bleisalze.

0,4275 Subst. gaben 0,4525 Kohlensäure und 0,0945 Wasser.
0,2385 „ „ 0,1205 Bleioxyd.

Dies giebt auf 100 Theile berechnet folgende Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.
42 Aeq. Kohlenstoff	252,00	28,69	28,86
20 Aeq. Wasserstoff	20,00	2,26	2,44
20 Aeq. Sauerstoff	160,00	18,24	18,18
4 Aeq. Bleioxyd	446,24	50,81	50,52
	878,24	100,00	100,00

$C_{42}H_{20}O_{26}, 4\,PbO = 2\,(C_{14}H_7O_7, PbO) + (C_{14}H_6O_6\ 2\,PbO).$

Ein anderes Bleisalz gab folgende Zusammensetzung:

0,3060 Subst. gaben 0,3130 Kohlensäure und 0,0675 Wasser.
0,3240 „ „ 0,1720 Bleioxyd.
0,2930 „ „ 0,1555 Bleioxyd.

Diess entspricht in 100 Th. $C_{27,89}\ H_{2,12}\ O_{16,92}\ PbO_{53,07-53,09}$.

Nach Abzug des Bleioxydes berechnet sich die Zusammensetzung der bleioxydfreien Substanz, wie folgt:

		Berechnet.	Gefunden.
42 Aeq. Kohlenstoff	252	59,57	59,43
19 Aeq. Wasserstoff	19	4,49	4,53
19 Aeq. Sauerstoff	152	35,94	36,04
	423	100,00	100,00

$$C_{42}H_{19}O_{19} = 2\,(C_{14}H_6O_6) + C_{14}H_7O_7.$$

Die Catechusäure oder das Catechin hat die Formel $C_{14}H_8O_8 = C_{14}H_6O_6 + 2\,HO$. Die Bleisalze des Catechins haben die Eigenschaft grün zu werden. Die angeführten Salze könnten ihrer Zusammensetzung nach als Gemenge von aspertannsaurem mit catechusaurem Bleioxyd angesehen werden. — Es ist mir nicht gelungen, das Catechin oder die Catechusäure daraus krystallisirt darzustellen. Die geringe Menge, in der diese Säure in dem Kraute der *Asperula* enthalten ist, legte dabei die meiste Schwierigkeit in den Weg. — Möglich, dass die nicht krystallisirbare Aspertannsäure die Krystallisation hindert. — Es wurde versucht, durch trockene Destillation des Säuregemenges das Brenzcatechin darzustellen, man erhielt aber kein krystallisirtes Brenzcatechin, wohl aber eine Flüssigkeit, deren Reactionen mit Eisenoxydsalzen, mit Alkalien, Platinchlorid, Salpetersäure und essigsaurem Bleioxyd einen Gehalt an Brenzcatechin wahrscheinlich machen.

Die beiden Hauptbestandtheile, die Aspertannsäure und Rubichlorsäure, stehen, wie aus Vorhergesagtem sich ergiebt, in einem sehr einfachen Zusammenhange, was ihre Zusammensetzung und ihre Zersetzungsweise anbelangt.

$$\text{Aspertannsäure} = C_{14}H_8O_8 \left\{ \begin{array}{l} C_2H_2O_2 \\ C_{12}H_6O_6 \end{array} \right.$$

$$\text{Rubichlorsäure} = C_{14}H_8O_9 \left\{ \begin{array}{l} C_2H_2O_4 \\ C_{12}H_6O_5 \end{array} \right.$$

LXXXI.

Ueber die Rinde der *China nova*.

Von

Dr. *Hlasiwetz*.

(A. d. Sitzungsberichten d. k. Akademie d. Wissenschaften in Wien.)

Die Untersuchung dieser, auch *China surinamensis* *) genannten Rinde wurde unternommen, um die durch Prof. Rochleder angeregte Reihe chemischer Untersuchungen ganzer Pflanzenfamilien, zunächst jener der Rubiaceen, zu vervollständigen.

Als Hauptbestandtheile enthält diese Rinde eine Gerbsäure, sogenanntes Chinaroth, die von Pelletier und Caventou entdeckte Chinovasäure, Chinasäure, und ein besonderes Alkaloid. (Nach Gruner.)

Ausser der Gerbsäure, die ich als eine eigenthümliche erkannt habe, sind alle die andern Stoffe schon theilweise untersucht; es blieb aber noch übrig, den Zusammenhang nachzuweisen, der unter ihnen bestehen muss, so wie einige andere Lücken in der Kenntniss derselben auszufüllen.

---

*) Soll nach einigen von *Exostemma angustifolia*, nach Andern von *Coutarea speciosa*, oder auch von *Buena Pohl* (*syn. Cosmibuena Ruiz P.*) abstammen; jedenfalls von einem baumartigen Gewächs aus der Familie der *Rubiaceen* (*gen. Cinchonaceen*).

Die von mir gefundenen Resultate vermögen nun, wie ich glaube, in etwas diese Aufgabe zu lösen und ich will daher im Folgenden auf jeden dieser Stoffe (mit Ausnahme des Aricins, das ich bei einer andern Gelegenheit erörtern werde) ausführlicher eingehen.

Chinovagerbsäure.

Ein wässeriges Decoct der Chinovarinde ist dunkelrothbraun, etwas trübe, und enthält in Lösung: die Gerbsäure, ihrer grössten Menge nach; theils gelöst, theils mechanisch suspendirt viel Chinaroth, etwas Chinasäure, Chinovasäure, das Alkaloid beinahe vollständig, und ausserdem Gummi und Mineralzalze.

Versetzt man diese Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung, so entsteht ein chocoladenbrauner Niederschlag, durch den alle Schwefel- und Phosphorsäure der in der Rinde befindlichen schwefelsauren und phosphorsauren Salze, fast das ganze Chinaroth, und ein kleiner Theil Gerbsäure, ausgefällt wird. Dieser Niederschlag ist voluminös, dabei schleimig und schwer filtrirbar.

Für die Darstellung der Gerbsäure kann er nicht weiter benutzt werden. Die nach seiner Entfernung hinterbleibende Flüssigkeit ist noch ziemlich dunkel gefärbt, und wird am besten in 3 gleiche Theile getheilt; davon wird das eine Drittel mit basisch essigsaurem Bleioxyd vollständig ausgefällt, und dann mit den zwei andern ungefällten Theilen der Flüssigkeit vermischt. Dadurch erhält man einen lichtbraunen Niederschlag, der den, schon durch Wasser allein aus der Rinde ausziehbaren Theil der Chinovasäure, die letzten Spuren Chinaroth und etwas Gerbsäure enthält.

Diesen Theil Gerbsäure aus ihm zu gewinnen, lohnt aber nicht, und er wird daher gleichfalls bei Seite gethan. Nunmehr ist die davon abfiltrirte Flüssigkeit schon bedeutend lichter, und bei neuem Zusatz von Bleiessig entsteht ein isabellfarbiger Niederschlag von c h i n o v a g e r b s a u r e m B l e i o x y d.

Dieses Bleisalz wird gut ausgewaschen, und unter Wasser mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt.

Um die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit vom überschüssigen Schwefelwasserstoffgas zu befreien, wird sie gelinde erwärmt, und der Rest durch Bleizuckerlösung entfernt. Das

eutrale essigsaure Bleioxyd fällt die Säure nur in ganz gerinr Menge, und deshalb besteht der braune Niederschlag zueist aus Schwefelblei.

Nachdem man dieses wieder entfernt hat, bringt man nun i der einen Ueberschuss von essigsaurem Bleioxyd enthaltenen Flüssigkeit eine grosse Menge starken Alkohols; dadurch übt sie sich, und bei mässigem Erwärmen fällt ein flockiger, chter Niederschlag zu Boden, der ein reines Bleisalz der Chiovagerbsäure darstellt.

Nach neuem Zersetzen dieses Bleisalzes unter Wasser, Entrnen des Schwefelblei's und des überschüssigen Schwefelwasrstoff's, hat man nun eine Lösung reiner Gerbsäure, die von ınkelgelber Farbe und einem adstringirenden, etwas bittern eschmacke ist.

Man bringt sie dadurch zum Trocknen, dass man sie aus ner Retorte, in die ein continuirlicher Kohlensäurestrom geitet wird, im Wasserbade abdestillirt. Ist sie bis zur Extractcke eingedampft, so sprengt man den Boden der Retorte ab ıd trocknet sie in einem Dampfapparate völlig ein.

Sie erscheint dann als durchsichtige, bernsteingelbe, spröde, icht zu einem lichten Pulver zerreibliche Masse, die sich in 'asser und Alkohol wieder vollkommen klar auflöst, von Aether er nicht aufgenommen wird.

Ihre wässrige Lösung wird selbst bei sehr grosser Verdünıng durch Eisenchlorid schön dunkelgrün gefärbt; Ammoniaksatz erzeugt eine braune, mit der Zeit immer dunkler wernde Färbung.

Mit verdünnten Mineralsäuren kann sie ohne sichtbare Verderung gekocht werden; auf eine Leimlösung reagirt sie gar cht; Silber- und Goldsalze werden reducirt, Brechweinsteinsung bleibt ungefällt.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Säure und ihr sogleich zu beschreibenden Bleiverbindungen führen zu der rmel:

$$C_{14}\ H_8\ O_7,\ HO.$$

Die nämliche Zusammensetzung besitzt die Kaffeegerbsäure, ide Säuren unterscheiden sich aber wesentlich durch die Retion mit Ammoniak, die hier braun, dort grün ist, und durch

die Art wie die Formeln beider betrachtet werden müssen, worauf ich weiter unten zurückkomme.

Die procentische Zusammensetzung der Chinovagerbsäure ist folgende:

I. 0,364 Gr Subst. gaben 0,689 Gr. Kohlens., u. 0,193 Gr. Wasser.
II. 0,389 „ „ „ 0,742 „ „ „ 0,204 „ „

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{28}	168	52,01	51,62	52,02
H_{19}	19	5,88	5,89	5,82
O_{17}	136	42,11	42,49	42,16
	323	100,00	100,00	100,00

$$= 2\ (C_{14}H_8O_7 . HO) + aq.$$

Ein Bleisalz, dargestellt durch Fällung einer Lösung dieser reinen Säure mit basisch essigsaurem Bleioxyd, sorgfältig ausgewaschen und bei 100° getrocknet, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,4755 Gr. Subst. gaben 0,523 Gr. Kohlens. u. 0,132 Gr. Wasser.
II. 0,3965 Gr. „ „ 0,1755 „ Bleioxyd.
III. 0,3025 Gr. „ „ 0,134 „ „

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{140}	840	30,12	29,99	
H_{89}	89	3,18	3,08	
O_{79}	632	22,69	22,67	
PbO_{11}	1227,1	44,01	44,26	44,29
	2788,1	100,00	100,00	„

Nach Abzug des Bleioxyd's berechnet sich die Zusammensetzung der Säure auf:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{14}	53,50	53,80
H_9	5,67	5,52
O_8	40,83	40,64
	100,00	100,00

$$= C_{14}H_8O_7 + HO$$

und das Salz selbst ist $= 10\ (C_{14}H_8O_7) + 11\ PbO + 9\ HO$.

Eine zweite Bleiverbindung war bei anderer Bereitung so erhalten worden, dass nach der fractionirten Fällung, die das Abscheiden der Chinovasäure zum Zwecke hat, der durch weiteres Ausfällen mit basisch essigsaurem Bleioxyd erhaltene,

lichte Niederschlag unter starkem Alkohol zersetzt, und die dadurch erhaltene Säurelösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt worden war.

Die Verbindung war von sehr lichter Farbe, wurde mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

I. 0,529 Gr. Subst. gab 0,5102 Gr. Kohlens. u. 0,126 Gr. Wasser.
II. 0,4675 „ „ „ 0,4545 „ „ „ 0,114 „ „
III. 0,4216 „ „ „ 0,2195 „ Bleioxyd.
IV. 0,3979 „ „ „ 0,2065 „ „

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{28}	168	26,26	26,30	26,51
H_{17}	17	2,65	2,64	2,79
O_{15}	120	18,87	19,00	18,90
PbO_3	334,68	52,31	52,06	51,80
	639,68	100,00	100,00	100,00

Entsprechend der Formel $= 2\,(C_{14}H_8O_7\ PbO) + PbO.\ HO.$
Die reine Säure nach Abzug des PbO ist =

C_{28}	55,08	54,86
H_{17}	5,57	5,50
O_{15}	39,35	39,64
	100,00	100,00

$$= 2\,(C_{14}H_8O_7) + HO.$$

Das dritte hier zu erwähnende Bleisalz war auf eine, von den früheren ganz verschiedene Art dargestellt worden. Ein alkoholischer Auszug der Rinde wurde mit Bleizuckerlösung ausgefällt. (Copiöser, schleimiger, rothbrauner Niederschlag.)

Die davon ablaufende gelbe Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Bleizucker befreit, und als das Schwefelblei abfiltrirt war, aus einer Glasretorte die grösste Menge des Alkohols wieder abdestillirt. — Der nur mehr schwach alkoholische Rückstand wurde nun in eine grosse Menge Wasser gegossen und hierdurch die Chinovasäure, zwar noch ziemlich unrein, ausgefällt.

Die von derselben abfiltrirte Flüssigkeit musste noch die Gerbsäure und das Alkaloid enthalten.

Mit Bleiessig und einigen Tropfen Ammoniak erzeugte sich in ihr ein schön gelber Niederschlag, der unter Wasser, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, wieder eine rothgelbe Flüssigkeit

lieferte, in der übrigens noch Spuren von Chinovasäure enthalten waren.

Es wurde daher durch partielle Fällung mit Bleiessig diese wieder wie früher entfernt, und nur der zweite so entstehende Niederschlag gesammelt.

Eine Zersetzung dieser Verbindung mit Schwefelwasserstoff unter starkem Alkohol gab nun eine dunkelgelbe Säurelösung, die nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs alle angeführten Reactionen zeigte, und von neutralem essigsauren Bleioxyd nicht gefällt wurde. Basisch essigsaures Bleioxyd aber lieferte einen schönen gelben Niederschlag von folgender Zusammensetzung:

I. 0,678 Gr. Subst. gab. 0,726 Gr. Kohlens. u. 0,177 Gr. Wasser.
II. 0,4295 „ „ „ 0,208 „ Bleioxyd.
III. 0,428 „ „ „ 0,208 „ „

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{56}	336	29,22	29,20	
H_{32}	32	2,78	2,89	
O_{28}	224	19,58	19,32	
PbO_5	557,8	48,42	48,42	48,59
	1149,8	100,00	100,00	„

Demnach ist die Formel dieses Salzes

$$= 4(C_{14}H_8O_7) + PbO.$$

Zieht man das Bleioxyd ab, so hinterbleibt für die damit verbundene Säure;

C_{14}	56,8	56,7
H_8	5,6	5,6
O_7	37,6	37,7
	100,0	100,0

An Kupferoxyd kann die Chinovagerbsäure ohne Zersetzung nicht gebunden werden. Bringt man essigsaures Kupferoxyd oder Kupferoxydhydrat in eine Lösung derselben, so wird diese sogleich dunkel-grünbraun gefärbt. Ein Zusatz von starkem Alkohol fällt wohl eine schmutziggrüne Verbindung in Flocken, aber die Säure ist in derselben oxydirt, das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, enthalten.

Dadurch ist der Ausdruck der mit dem Kupferoxydul verbundenen Säure $= C_{14}H_7O_8$ geworden.

Der Nachweis für die Gegenwart des Kupferoxyduls ist leicht: löst man ein solches Salz in Wasser auf, was beim Kochen möglich wird, und setzt nach dem Erkalten Aetzkali hinzu, so erhält man den gelbrothen Niederschlag des Kupferoxydulhydrats.

Zwei Kupfersalze, wovon das erste mit der Lösung der reinen Säure (aus der auch das erste der beschriebenen Bleisalze dargestellt worden war), das zweite mit der Flüssigkeit, die das zweite Bleisalz geliefert hatte, bereitet war, geben analytische Belege für diese Ansicht. Beide Salze wurden nach dem Trocknen bei 100° zur Analyse verwendet.

Erstes Kupfersalz.

I. 0,249 Grm. Substanz gab 0,4085 Grm. Kohlensäure und 0,107 Grm. Wasser.

II. 0,128 Grm. Substanz gab 0,0155 Grm. Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{56}	336	45,07	44,73
H_{34}	34	4,56	4,77
O_{39}	312	41,86	41,82
Cu_2	63,44	8,51	8,67
	745,44	100,00	100,00

$$= 4(C_{14}H_7O_8, HO) + Cu_2O, HO + aq.$$

Nach Abzug des Kupferoxyduls verbleiben

In 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{42}	49,41	49,56
H_{26}	5,09	5,28
O_{28}	45,50	45,16
	100,00	100,00

$$= 3(C_{14}H_7O_8, HO)Cu_2O, HO.$$

Zweites Kupfersalz.

I. 0,420 Grm. Substanz gaben 0,5815 Grm. Kohlensäure und 0,157 Grm. Wasser.

II. 0,302 Grm. Substanz gaben 0,069 Grm. Kupferoxyd.

Hieraus lässt sich für das Salz die den gefundenen Procenten ziemlich nahe kommende Formel

$$= 2(C_{14}H_7H_8, HO)Cu_2O, HO$$

berechnen, und nach Abzug des Kupferoxyduls verbleibt für die Säure:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{42}	47,72	47,52
H_{28}	5,30	5,60
O_{31}	46,98	46,88
	100,00	100,00

$$= 3(C_{14}H_7O_8, HO) + Cu_2O, HO + aq.$$

Diese einfache, aus den Kupferverbindungen ersichtliche Oxydation der Säure $C_{14}H_9O_7$ zu $C_{14}H_7O_8$, welches zugleich die Formel der aus der Kaffeegerbsäure entstehenden Viridinsäure ist, scheint mir etwas für die Zusammensetzung Beweisendes zu haben, weshalb ich sie hier ausführlicher beschrieben habe.

Zusammengehalten mit den Resultaten der Analysen der reinen Säure und ihrer Bleiverbindungen glaube ich demnach allen Grund zu haben, ihr die Formel $C_{14}H_8O_7$ zu geben.

Ich habe schon erwähnt, dass sie dieser zufolge mit der Kaffeegerbsäure isomer ist, und werde nun zu zeigen haben, welche Gründe gegen ihre Identität mit derselben sprechen.

Chinovaroth.

Das Chinovaroth, das ich zum Unterschiede von dem Chinaroth der anderen Chinarinden so benennen will, findet sich in der Rinde in grosser Menge fertig gebildet vor.

Die ersten Bleiniederschläge, die sowohl in einem wässrigen, als auch in einem alkoholischen Auszuge der Rinde mit neutralem essigsauren Bleioxyd entstehen, enthalten es fast ausschliesslich.

Zersetzt man einen solchen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff unter Wasser, so geht in die Flüssigkeit der demselben noch beigemengte Gerbsäuregehalt etc. über, und bei dem Schwefelblei bleibt das Chinovaroth, das durch Auskochen desselben mit Alkohol und Vermischen dieser concentrirten Lösung mit viel Wasser, in braunrothen, sich leicht absetzenden Flocken gewonnen werden kann. — Vermöge seiner Löslichkeit in Alkalien und Aetzammoniak kann man es auch durch Digestion der Rinde mit verdünntem Ammoniak und Fällen mit Chlorwasserstoffsäure darstellen.

Wäscht man das auf die eine oder die andere Art erhaltene Product auf einem Filter so lange aus, bis das Waschwasser mit Eisenchlorid keine grüne Färbung mehr zeigt, so ist man sicher, alle ihm anhaftende Chinovagerbsäure entfernt zu haben.

Es ist aber nun noch mit einer gewissen Menge Chinovasäure verunreinigt, die nach diesen Bereitungsmethoden mit demselben vereinigt bleiben musste. Hiervon befreit man es nun durch Kochen mit einer aus reinem Aetzkalk bereiteten Kalkmilch, und zwar wird dieses so lange wiederholt, bis die abfiltrirte Lauge auf Zusatz einer Säure keine Trübung von ausgeschiedener Chinovasäure mehr erleidet, wozu 4—5 Auskochungen gehören.

Die Auflösungen der Hydrate der alkalischen Erden, wie Kalk und Baryt, gehen mit dem Chinovaroth Verbindungen ein, die von Wasser nicht gelöst werden, während die Chinovasäure bekanntlich leicht von demselben aufgenommen wird.

Diese Kalkverbindung wird nun durch Salzsäure zersetzt, die Chlorcalciumlösung abfiltrirt, und das Chinaroth bis fast zum Aufhören der Chlorsilberreaction mit reinem Wasser ausgewaschen.

Hierauf löst man es neuerdings in verdünntem Ammoniak, filtrirt die Lösung, fällt wieder mit Salzsäure, sammelt die ausgeschiedenen Flocken auf einem Filter und wäscht sie mit heissem Wasser ganz rein aus.

Nimmt man nun die noch feuchte Masse in Weingeist auf, so löst sie sich meistens bis auf einen geringen Rückstand, den man abfiltrirt.

Die dunkelrothe Flüssigkeit, in viel Wasser gegossen, erzeugt sehr zarte Flocken von ganz reinem Chinovaroth.

Das getrocknete Chinovaroth bildet fast schwarze, glänzende Massen, die das Ansehen eines Harzes haben. Gepulvert ist es dunkelroth, in Wasser beinahe unlöslich, leicht löslich in Alkalien, Weingeist und Aether.

Verdünnte Säuren verändern es nicht, Eisenchlorid giebt mit der weingeistigen Lösung keine erhebliche Farbenreaction. Von weingeistiger Bleizuckerlösung wird es vollständig gefällt. Erhitzt verbrennt es unter Entwickelung eines empyreumatischen Geruchs.

Bei 100° getrocknet und dann analysirt giebt es folgende Zahlen:

I. 0,347 Grm. Substanz gaben 0,7775 Grm. Kohlensäure und 0,158 Grm. Wasser.

II. 0,382 Grm. Substanz gab 0,8595 Grm. Kohlensäure und 0,181 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_{12}	72	61,01	61,10	61,32
H_6	5	5,08	5,05	5,26
O_5	40	33,91	33,85	33,42
	118	100,00	100,00	100,00

Die Formel des Chinovaroth steht in einem einfachen Verhältniss zu jener der Chinovagerbsäure, von der sie sich durch den Mindergehalt von $C_2H_2O_2$ unterscheidet.

$$\left.\begin{array}{r} C_{14}H_8O_7 \\ -\ C_{12}H_6O_5 \end{array}\right\} = C_2H_2O_2.$$

Dieses $C_2H_2O_2$ ist nachweisbar als ein Kohlehydrat in der Chinovagerbsäure enthalten; kocht man nämlich eine Chinovagerbsäure haltende Flüssigkeit eine Zeit lang unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, fällt dann die allenfalls noch unzerlegte Gerbsäure zusammt der überschüssigen Schwefelsäure mit Bleiessig aus, entfernt den Ueberschuss des Bleiessigs wieder durch ein wenig Schwefelsäure und filtrirt, so hinterbleibt eine schwach gefärbte Flüssigkeit, die mit einer Lösung von Kupferoxydhydrat in Kali die entschiedenste Zuckerreaction durch Ausscheidung von rothem Kupferoxydul liefert.

Ich habe ferner wiederholt beobachtet, dass concentrirte Lösungen von Chinovagerbsäure bei langem Stehen an der Luft ein rothes Pulver absetzen, dass sich in Ammoniak und Weingeist löste, und nicht leicht etwas anderes sein konnte als Chinovaroth.

Auch erklärt sich hieraus vielleicht zum Theil die Gährung eines wässerigen Auszugs der Chinovarinde, die sehr leicht eintritt, wenn man einen solchen in einer constanten Temperatur von circa 15° stehen lässt.

Es scheint mir also bewiesen, dass die Chinovagerbsäure zu betrachten ist als eine gepaarte Verbindung von $C_{12}H_6O_5$ +

H_2O_2, und dass der letztere Atomencomplex als ein Kohlehy-
at angenommen werden muss, während nach früheren Unter-
chungen in der isomeren Kaffeegerbsäure dieselbe Atomen-
uppe das Aldehyd der Ameisensäure darstellt.

G. Liebich hat im Julihefte 1849 der Annalen der Chemie
d Pharmacie die Produkte der Einwirkung von Kali auf Kaffee-
rbsäure beschrieben und gezeigt, dass auch sie hierbei eine
rbindung $C_{12}H_6O_5$ liefert, die bei weiter fortschreitender Oxy-
tion in $C_{12}H_5O_6$, und endlich in $C_{12}H_4O_7$ übergeht.

Eine ganz analoge Oxydation erfährt auch das Chinovaroth
seinen Bleiverbindungen.

Ein Bleisalz, bereitet aus weingeistigen Lösungen von Blei-
cker und Chinovaroth, gut ausgewaschen und bei 100° ge-
ocknet, ergab folgende Zusammensetzung:

I. 0,470 Grm. Substanz gab 0,562 Grm. Kohlensäure und
)985 Grm. Wasser.

II. 0,4455 Grm. Substanz gab 0,201 Grm. Bleioxyd.

Nach Abzug des Bleioxyds erhält man hieraus:

in 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{24}	144	59,75	59,40
H_9	9	3,73	3,84
O_{11}	88	36,52	36,76
	241	100,00	100,00

$$= 2(C_{12}H_4O_5) + aq.$$

Wenn in $C_{12}H_6O_5$ ein Aequivalent HO aus- und 2 Aequiv.
uerstoff eintreten, so entsteht dadurch $C_{12}H_5O_6$, oder was
sselbe ist, $C_{12}H_4O_5$, HO.

Gummi.

Gummi oder ein isomeres Kohlehydrat befindet sich in
ıer Flüssigkeit, aus der das reine chinovagerbsaure Bleioxyd
sgefällt worden ist.

Leitet man in eine solche Schwefelwasserstoff, und fällt
mit das überschüssige essigsaure Bleioxyd aus, so hinterbleibt
ch dem Abfiltriren des Schwefelbleies eine ungefärbte Lösung,
beim Eindampfen ein bräunliches Extract giebt.

Zucker ist in diesem als solcher nicht nachweisbar; die
tschiedenste Reaction desselben aber erhält man, wenn man

die Flüssigkeit mit etwas verdünnter Schwefelsäure längere Zeit kocht, wobei sich Traubenzucker bildet.

Steht ferner eine solche Lösung, die freie Essigsäure enthält, längere Zeit an der Luft, so geht aus dem Gehalt an Kohlehydrat zuerst Traubenzucker, und weiterhin aus diesem Apoglucinsäure hervor.

Die Zusammensetzung zweier Bleisalze, die ich mit derartigen Flüssigkeiten dargestellt habe, geben den Beleg hiefür. Das erste war mit Bleiessig und Alkohol; das zweite aus der Flüssigkeit, aus der das erste schon ausgeschieden war, auf Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak erhalten worden.

Beide waren fast weiss, wurden bei 100° getrocknet, und gaben bei der Analyse:

Erstes Bleisalz.

I. 0,5845 Grm. Substanz gaben 0,390 Grm. Kohlensäure und 0,105 Grm. Wasser.

II. 0,3836 Grm. Substanz gaben 0,256 Grm. Bleioxyd.

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{36}	216	18,4	18,19
H_{21}	21	1,7	1,99
O_{19}	152	13,2	13,09
PbO_7	780,92	66,7	66,73
	1169,92	100,00	100,00

$$= 2(C_{18}H_9O_8)7PbO + 3\ aq.$$

Nach Abzug des Bleioxyds hinterbleibt die Zusammensetzung der Apoglucinsäure:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{18}	54,27	54,6
H_{11}	5,53	5,9
O_{10}	40,20	39,5
	100,00	100,00

$$= C_{18}H_9O_8 + 2\ aq.$$

Zweites Bleisalz.

I. 0,8055 Grm. Substanz gaben 0,453 Grm. Kohlensäure und 0,123 Grm. Wasser.

II. 0,378 Grm. Substanz gaben 0,265 Grm. Bleioxyd.

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{54}	324	15,55	15,33
H_{37}	37	1,77	1,69
O_{34}	272	13,07	12,88
PbO_{13}	1450,28	69,61	70,10
	2083,28	100,00	100,00

$$= 3(C_{18}H_9O_8)13PbO + 10\ aq.$$

Nach Abzug des Bleioxyds:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{54}	51,18	51,20
H_{37}	5,84	5,65
O_{34}	42,98	43,15
	100,00	100,00

$$= 3(C_{18}H_9O_8) + 10\ aq.$$

Chinasäure.

Stenhouse hat zuerst die Chinovarinde auf Chinasäure untersucht, ohne sie gefunden zu haben*).

Seine Versuche waren jedoch mit so geringen Mengen derselben (2 Loth) angestellt, dass diess der Grund sein mag, warum er sie übersehen konnte.

Zu dem Versuche, den ich für ihre Auffindung anstellte, war 1 Pfund zerstossene Rinde verwendet worden.

Die Abkochung derselben wurde noch heiss mit Kalkmilch behandelt, das Ganze filtrirt und mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wodurch sich die Chinovasäure und etwas Gyps abschied.

Die Flüssigkeit wurde filtrirt und ohngefähr bis zur Hälfte eingedampft.

Hierauf wurde sie in einen geräumigen Kolben gefüllt. Schwefelsäure und Braunstein zugethan, und der Kolben mit einem Kühlapparat verbunden.

Beim Erhitzen schäumte das Gemisch anfangs heftig, und erst nach längerer Zeit begann ein ruhigeres Kochen. Dabei destillirte eine gelbe Flüssigkeit von beissendem Geruch über, die die deutlichsten Reactionen des Chinons zeigte.

---

*) Annalen der Chemie u. Pharmacie. Bd. LIV, S. 100.

Die Chinasäure muss schon als solche in der Rinde vorhanden sein, denn weder die Chinovagerbsäure, noch das Chinovaroth, noch die Chinovasäure geben bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure eine Spur Chinon.

Chinovasäure.

Um diese Säure darzustellen schlägt man entweder den bei der Beschreibung des dritten chinovagerbsauren Bleioxyds angegebenen Weg ein, oder man verfährt eben so zweckmässig, wie Winkler angegeben hat, wenn man die ganze Rinde (besser die einmal mit Wasser angelaugte, die dadurch von der Hauptmenge des verunreinigenden Chinaroths befreit ist) mit Kalkmilch auskocht und das Filtrat mit Salzsäure sauer macht.

In beiden Fällen hat man ein unreines, mehr oder weniger gelb gefärbtes Präparat, das man am besten durch neues Auflösen in Kalkmilch, Entfärben des Filtrats durch etwas Thierkohle, und Wiederausfällen mit Salzsäure von seinen Nebenbestandtheilen befreit, bis es in schneeweissen Flocken erscheint.

Die Reinigungsweise mittelst wiederholtem Auflösen in Ammoniak und Fällen mit einer Säure, oder das Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser führen viel langsamer zum Ziele, weil in beiden Fällen die störendste Verunreinigung, das Chinaroth, wieder mit aufgenommen und niedergeschlagen wird.

Wie ich schon früher erwähnen musste, löst sich ein geringer Theil Chinovasäure schon in dem Wasser, mit dem man die Rinde auskocht.

Versetzt man eine solche siedende Abkochung mit Kalkmilch, filtrirt sie hierauf und fällt mit Salzsäure, so erhält man eine Parthie unreiner Säure, die lange gereinigt werden muss, ehe sie völlig weiss erscheint.

Die reine Chinovasäure ist, wenn sie auf ein Filter gebracht wird, eine voluminöse, gallertartige Masse, die sich sehr schwer auswaschen lässt.

Erst nach mehrtägigem Waschen kann man von ihrer Reinheit überzeugt sein, und sie, da sie sich nicht auspressen lässt, vom Filter genommen in einer Schale bei gelinder Wärme austrocknen. Dabei schrumpft sie sehr zusammen, und stellt endlich eine lichte, Gummi ähnliche brökliche Masse dar, die beim

Zerreiben ausserordentlich elektrisch wird und ein blendend weisses Pulver liefert.

Die Chinovasäure macht aber nicht allein einen Hauptbestandtheil dieser sogenannten unechten Chinarinde, der China nova aus, sondern sie ist auch in beinahe eben so grosser Menge in der besten *China fusca**) enthalten, so dass sie theilweise in deren wässrigen Decoct nachgewiesen werden und ihrer grössten Menge nach wie vorhin angegeben, leicht erhalten werden kann.

Die letzten Untersuchungen über die Zusammensetzung dieses interessanten Körpers hat Schnedermann in den Annalen der Chemie Bd. XLV, S. 277 niedergelegt.

Er findet nach den Analysen der reinen Säure und einiger ihrer Salze die Formel:

$$C_{38}H_{29}O_{9} + HO.$$

Ich muss mir erlauben diese Formel durch eine andere, besser begründete zu verdrängen, mit der übrigens auch die von Schnedermann gefundenen Zahlen wohl in Einklang zu bringen sind.

Die Zahlen, aus denen die obige Formel abgeleitet ist, beziehen sich nämlich auf eine Säure, die im Wasserbade getrocknet ist.

Schnedermann giebt an, bei dieser Temperatur alles Wasser der Säure entfernt zu haben: nach ihm enthält sie sogar kein durch Wärme austreibbares Wasser, und er schreibt den Gewichtsverlust, den eine im luftleeren Raume getrocknete Säure bei nachherigem Erhitzen dennoch erlitt, bloss hygroskopischer Feuchtigkeit zu.

Hierin beruht ein kleiner Irrthum. Nach meinen Erfahrungen wird die Säure nicht eher wasserfrei als bis man sie entweder Monate lang im luftleeren Raume getrocknet, oder längere Zeit einer Temperatur von wenigstens 160° C. ausgesetzt hat. Ja sie erhält sich sogar noch bei 180 bis 190° ziemlich lange unverändert.

Ist aber nach solcher Austrocknung alles Wasser ausgetrie-

*) Nach der im hiesigen Laboratorium v. R. Schwarz angestellten Untersuchung.

hen, so entspricht der Gehalt ihrer Bestandtheile der Formel: $C_{12}H_9O_3$.

Für diese Formel mögen die nachstehenden Analysen der bei verschiedenen Temperaturen getrockneten Substanz sprechen:

a. Bei 100° getrocknet.

0,3245 Grm. Substanz gaben 0,786 Grm. Kohlensäure und 0,261 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{60}	360	66,29	66,05
H_{47}	47	8,65	8,03
O_{17}	136	25,02	25,02
	543	100,00	100,00

$$= 5(C_{12}H_9O_3) + 2\ aq.$$

b. Nach dem Trocknen bei 140°.

0,3265 Grm. Substanz gaben 0,797 Grm. Kohlensäure und 0,261 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{120}	720	66,85	66,57
H_{93}	93	8,63	8,88
O_{33}	264	24,52	24,55
	1077	100,00	100,00

$$= 10(C_{12}H_9O_3) + 3\ aq.$$

c. Bei 160° getrocknet*).

I. 0,300 Grm. Substanz gab 0,758 Grm. Kohlensäure und 0,239 Grm. Wasser.

II. 0,3165 Grm. Substanz gab 0,7985 Grm. Kohlensäure und 0,2535 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_{12}	72	68,57	68,90	68,80
H_9	9	8,57	8,85	8,87
O_3	24	22,86	22,25	22,33
	105	100,00	100,00	100,00

*) Diese zwei Analysen sind von Herrn R. Schwarz ausgeführt worden, der sich im hiesigen Laboratorium mit der Untersuchung der *China fusca* beschäftigt; die dazu verwendete Säure war aus *China fusca* erhalten worden.

d. Bei 180° getrocknet.

0,3085 Grm. Substanz gab 0,773 Grm. Kohlensäure und 0,251 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	68,57	68,33
H_9	8,57	9,03
O_3	22,86	22,64
	100,00	100,00

c und d = $C_{12}H_9O_3$.

Die Zahlen Schnedermann's*) endlich führen zu der Formel: $5(C_{12}H_9O_3) + aq$, die in 100 Theilen verlangt:

C_{60}	360	67,41
H_{46}	46	8,61
O_{16}	128	23,98
	534	100,00

Hierzu wurde gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	67,06	67,07	67,04	67,34
H	9,13	8,96	8,95	8,91
O	23,81	23,98	24,11	23,75
	100,00	100,00	100,00	100,00

Demzufolge enthielt die Säure Schnedermann's auf 5 Aequiv. 1 Aeq. Wasser, und kommt der unter a aufgeführten am nächsten die auf 5 Aeq. 2 Aeq. Wasser einschliesst.

Ausser diesen analytischen Belegen sprechen ferner noch einige andere Verhältnisse, so wie die Zersetzungsprodukte der Säure für die Richtigkeit der Formel $C_{12}H_9O_3$.

Diese Formel ist dieselbe, die Prof. Rochleder und ich für die aus der Caincasäure entstehende Chiococcasäure aufgestellt haben, und es ist in der That die Identität beider durch einige Versuche leicht festzustellen.

Schon ihre äussere Beschaffenheit ist ganz dieselbe. Beide sind im feuchten Zustande gallertartige Niederschläge, die Art des Trocknens, ihr Aussehen im trocknen Zustande, ist bei beiden gleich.

Beide haben dieselben Löslichkeits-Verhältnisse für Weingeist, Alkalien und alkalische Erden, beiden entspricht ein inten-

*) Nach dem Aequivalente des Kohlenstoffs = 6 umgerechnet.

siv bitterer Geschmack, beide werden von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe aufgelöst. Erhitzt schmelzen beide, stossen dabei einen weihrauchartigen Geruch aus, und verbrennen mit Flamme. Welche Uebereinstimmung auch die Analysen der Chiococcasäure zeigen, ist am andern Orte angeführt*). Besonders bemerkt sei nur noch, dass sich die, dort angeführte, der Formel $C_{12}H_9O_3$, entsprechende Analyse auf eine Säure bezieht, die durch ein 3 monatlanges Verweilen im luftleeren Raume getrocknet worden war.

Beiden kommt schliesslich dieselbe Art des Zerfallens zu, auf die ich jetzt zu sprechen komme.

Unterwirft man die Säure für sich der trocknen Destillation, so erhält man im Anfange bei mässiger Hitze ein dünnflüssiges trübes, sauer reagirendes Destillat von etwas brenzlichem Geruch.

Bei verstärktem Feuer erscheint ein schwerflüssiges, klares bernsteingelbes Liquidum, welches im Retortenhalse erstarrt, sich von den Wänden leicht ablösen lässt, und einem lichten Colophonium ziemlich gleich sieht.

(Das Gelingen dieses Versuches beeinträchtigt in etwas das starke Schäumen und beinahe unvermeidliche Uebersteigen der geschmolzenen Säure. Dieser Uebelstand wird vollkommen beseitigt, wenn man die Säure vorher mit ohngefähr dem gleichen Volumen Kieselsäure mischt.)

Die erstere Flüssigkeit ist mit Wasser leicht mischbar, reducirt mit der grössten Leichtigkeit salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxyd, giebt mit Kalilauge ein braunes Harz, und den Geruch nach Zimmet, und löst Bleioxydhydrat auf.

Es vereinigt mit einem Worte alle Eigenschaften des Essigsäurealdehyd's.

Die Formel des Aldehyd's 3 Mal genommen, ergiebt die Formel der Chinovasäure:

$$3(C_4H_3O) = C_{12}H_9O_3.$$

Das aus der Zersetzung bei sehr hoher Temperatur hervorgehende Harz giebt, nachdem es durch Auflösen in Weingeist, Verdunsten dieser Lösung und Schmelzen im Wasserbade ge-

*) D. Journ. Bd. LI, 415.

einigt und getrocknet ist, bei der Analyse folgende Gehalte an ohlenstoff und Wasserstoff:

0,3425 Gr. Substanz gaben 1,073 Gr. Kohlensäure und ,337 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{34}	144	85,71	85,44
H_{26}	26	10,92	10,93
O	8	3,37	3,63
	178	100,00	100,00

Es lässt sich annehmen, dass, um dieses Harz zu bilden, Aeq. der Säure in folgender Art zerlegt wurden:

$4(C_{12}H_9O_3) =$

$= C_{48}H_{36}O_{12} = C_{34}H_{28}O + 5(CO_2) + 9(CH) + HO$ wonach ohlensäure, Kohlenwasserstoff und Wasser als Nebenprodukte ebildet worden wären.

In einer ganz andern Art geht diess Zerfallen der Säure or sich, wenn man eine Destillation derselben mit Kalk vorimmt.

Hiebei erhält man Anfangs Wasser, dann ein gelbes, ölrtiges Liquidum, zuletzt endlich wieder jenes braune Harz, für elches aber die ölige Flüssigkeit einiges Lösungsvermögen betzt, und deshalb das Ganze zäh und schmierig erscheint.

Der Geruch dieser Producte ist metacetonartig brenzlich.

Um sie zu trennen, wurden sie mit Wasser destillirt, wobei as Harz zurückgehalten wurde und die gelbe Flüssigkeit überng, die nunmehr den reinsten Metacetongeruch und dessen onstige äussere Eigenschaften zeigte. Sie wurde mit etwas Kaliuge geschüttelt, nochmals abdestillirt, abgezogen und über hlorcalcium getrocknet.

Durch diese Reinigungsversuche war aber ihre Menge so eschwunden, dass sie kaum für eine Analyse hinreichte.

Das Resultat derselben ist daher nur insofern brauchbar, ıd für die Natur der fraglichen Flüssigkeit beweisend, als sie ıs Verhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoff wie 5 : 6 darut, so dass es keinem Zweifel unterliegt, dass hier wirklich etaceton gebildet wird.

Ein Versuch, trocknes *Ammoniakgas* auf schmelzende Säure nwirken zu lassen, hatte nicht das Resultat, ein Amid oder dgl. ıraus hervorgehen zu sehen.

Die Säure befand sich in einem Kugelrohr, dessen eines Ende sehr verlängert war, und zuletzt mit einer Biegung in Wasser tauchte.

Es entstanden bei gelindem Erhitzen bis zum Schmelzpunkt dicke Nebel, die sich als kleine, milchige Tröpfchen an der Röhre spärlich ansetzten, und zuletzt, wie es schien, krystallinisch erstarrten; ihre geringe Menge aber machte es ganz unmöglich, sie nur zu sammeln.

Bei andauernder Erhitzung bildete sich gleich wieder jenes harzige Produkt, wie wenn die Säure für sich erhitzt worden wäre.

Oxydirende Substanzen greifen bei gewöhnlicher Temperatur die Säure fast gar nicht an; erst beim Erwärmen beginnt eine ziemlich heftige Einwirkung.

Ich habe die Oxydationsprodukte derselben mit kochender Salpetersäure näher untersucht.

Bei solcher Behandlung wird die Säure theils mit gelber Farbe gelöst, theils bleibt der Rest als ein weisses, körniges Pulver zurück.

Lässt man die Salpetersäure bis zum Aufhören der Untersalpetersäure - Entwicklung einwirken und verdünnt dann mit Wasser, so wird eine schön weisse, flockige Substanz ausgeschieden.

Wird nun das Ganze auf einem Filter durch Auswaschen von der überschüssigen Salpetersäure befreit, dann zwischen Papier ausgepresst und mit heissem Alkohol so lange behandelt, als dieser noch etwas aufnimmt, so erhält man eine gelbe weingeistige Lösung, die zu einem lichtgelben Harz eintrocknet, und ein schneeweisses körniges Pulver, das von Wasser und Alkohol nicht weiter gelöst wird. Beide Substanzen enthalten keine Stickstoff- oder Untersalpetersäure, verbrennen beim Erhitzen mit Flamme und stossen dabei jenen, auch der reinen Säure eigenthümlichen Weihrauchgeruch aus.

In der salpetersauren Flüssigkeit ist keine Oxalsäure nachweisbar; auch haben sich weder fette Säuren noch Essig- oder Ameisensäure gebildet.

Für die beiden Produkte aber, das Harz und jenen körnigen weissen Körper sind die, aus den Analysen berechneten Formeln:

Harz $= C_{20}H_{12}O_8$
Weisser Körper $= C_{24}H_{15}O_{11}$

Zieht man die Summe aus beiden, $= C_{44}H_{28}O_{19}$ von 4 Aeq. Chinovasäure $= C_{48}H_{36}O_{12}$ ab, so ergiebt sich ein Austritt von C_4H_8 und eine Zunahme von 7 Aeq. Sauerstoff. Es ist möglich, dass C_4H_8 als Kohlensäure und Wasser aus der Verbindung geschieden sind.

Die gefundenen Procente, aus denen diese Formeln sich ergeben, sind:

Harz.

0,388 Gr. Substanz gaben 0,867 Gr. Kohlensäure und 0,233 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{20}	120	60,91	60,94
H_{13}	13	6,59	6,57
O_8	64	32,50	32,39
	197	100,00	100,00

Weisser Körper.

0,429 Gr. Substanz gaben 0,918 Gr. Kohlensäure u. 0,241 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{24}	144	58,30	58,35
H_{15}	15	6,07	6,10
O_{11}	88	35,63	35,55
	247	100,00	100,00

Unterzieht man diesen letzteren Körper derselben Behandlung mit Salpetersäure noch einmal, um zu sehen, ob er noch höher oxydirbar sei, so geht daraus eine Substanz hervor, deren Aeusseres sich zwar nicht geändert, die aber dann der Formel: $C_{12}H_8O_5$ entspricht.

Es gaben nämlich bei der Analyse der, wie die vorigen bei 100° getrockneten Substanz:

0,3015 Grm. 0,662 Grm. Kohlensäure und 0,180 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{12}	72	60,00	59,88
H_8	8	6,66	6,63
O_5	40	33,34	33,49
	120	100,00	100,00

Ein Zusammenhang in der Gruppirung dieser beiden Formeln wird ersichtlich, wenn man die erste dreimal, die zweite zweimal nimmt, wonach man erhält:

$$3(C_{24}H_{15}O_{11}) = C_{72}H_{45}O_{33}, \text{ und}$$
$$2(C_{12}H_8O_5) = C_{24}H_{16}O_{10}.$$

Diese lassen sich weiter, wie folgt, zerlegen:

$$C_{72}H_{45}O_{33} = 2(C_{12}H_9O_3) + 4(C_{12}H_6O_6) + 3 \text{ aq.}$$
$$C_{24}H_{16}O_{10} = C_{12}H_9O_3 + C_{12}H_6O_6 + \text{ aq.}$$

Die Formel $C_{12}H_6O_6$ entspricht einem Oxydationsproduct der Chinovasäure, in dem 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Sauerstoff verdrängt sind.

Die Chinovasäure ist in der Rinde wahrscheinlich an Kalk gebunden; ob sie, wie in der Chiococcawurzel aus der Caincasäure, auch ein Zersetzungsprodukt eines Chinabestandtheils, vielleicht der Chinasäure ist, bleibt noch zu ermitteln; dahin abzielende Versuche sollen demnächst angestellt werden.

Das Alkaloid der Chinanovarinde behalte ich mir vor in Gemeinschaft mit den andern China-Alkaloiden abzuhandeln, deren Untersuchung ich mich jetzt zugewendet habe.

LXXXII.

Ueber die Verbindungen einiger Amide.

Von

V. Dessaignes.

(Annal. de chim. et de phys. Tom. XXXIV, 143.)

Ich werde in dieser Abhandlung neue Verbindungen kennen lehren, welche mehrere Amide, sowohl künstliche als natürliche, vorzüglich mit dem Quecksilberoxyd bilden. Die Amide, selbst

die indifferentesten verbinden sich leicht mit dem auf nassem Wege bereiteten Quecksilberoxyd und die Verbindung findet bald ohne Wasserverlust, bald unter Austreten von 1 Aequiv. Wasser statt.

Harnstoff.

Wird zu einer bis fast zum Kochen erhitzten Auflösung von Harnstoff in kleinen Portionen Quecksilberoxyd hinzugesetzt, so wird dieses anfangs vollständig gelöst. Es folgt dann ein Zeitpunkt, in welchem das Oxyd nicht mehr verschwindet, es wird aber allmählich blässer; fügt man Harnstoff hinzu und erhitzt lange, so bildet sich ein pulvriger gelblichweisser Absatz A. Wird dieser abfiltrirt, so scheidet die filtrirte Flüssigkeit nach vier und zwanzig Stunden an den Wänden des Gefässes eine dünne, anhaftende, weisse und harte Inkrustation B aus, welche sich nach längerer Zeit etwas vermehrt. Die beiden Produkte wurden fein gepulvert, gewaschen und bei 100° getrocknet. Sie wurden in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Der vom Schwefelquecksilber getrennte Harnstoff wurde in der Leere getrocknet.

Bis 100° in einem Strome nicht getrockneter Luft erhitzt, entwickelt er beständig Ammoniak.

I. 1,357 Grm. des Produktes A gaben 1,188 HgS und 0,3335 Harnstoff.

II. 1,581 Grm. des Produktes B gaben 1,381 HgS und 0,372 Harnstoff.

III. 1,269 Grm. des Produktes B, von einer anderen Bereitung, gaben 1,099 HgS und 0,301 Harnstoff.

IV. 1,352 Grm. des Produktes B, von der nämlichen Bereitung, gaben 1,167 HgS und 0,312 Harnstoff.

	Versuch.			
	I.	II.	III.	IV.
HgO	81,50	81,27	80,60	80,32
Harnstoff	24,58	23,52	23,71	23,08
	106,08	104,79	104,31	10,340

	Berechnet.
HgO	80,88
$C_2H_3N_2O$	19,12
HO	3,37
	103,37

Oxamid.

Oxamid wird mit Wasser gekocht und so lange in kleinen Mengen Quecksilberoxyd hinzugesetzt, bis es nicht mehr entfärbt

wird. Es wird dann noch etwas Oxamid hinzugefügt, wenn das Produkt nicht vollkommen weiss war. Man erhält so ein sehr weisses, schweres Pulver, welches zur Entfernung alles überschüssigen Oxamides mit vielem Wasser gekocht wird.

0,785 Grm. dieses bei 100 Grad getrockneten Produktes wurden in gelinder Wärme durch schwache Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Nach dem vollständigen Erkalten wurde das Oxamid auf einem gewogenen Filter gesammelt, gewaschen und bei 100° getrocknet; es wog 0,3565 Grm. Das HgS wog 0,458 Grm.

	Versuch.		Berechnet.
HgO	54,32	HgO	55,10
Oxamid	45,41	$C_4H_4N_2O_4$	44,90
	99,73		100,00

Fumaramid.

Das Fumaramid entfärbt in kochendem Wasser schnell das Quecksilberoxyd. Man erhält ein weisses Pulver, welches sorgfältig mit kochendem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet wird.

Es wurde durch Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

I. 0,524 Grm. gaben 0,3635 HgS.

II. 0,457 Grm. gaben 0,319 HgS.

	Versuch.			Berechnet.
	I.	II.		
HgO	64,58	64,99	2(HgO)	65,45
			$C_8H_6N_2O_4$	34,55
				100,00

Butyramid.

Das Butyramid löst das Quecksilberoxyd leicht. Die in kaltem Wasser lösliche Verbindung muss concentrirt werden, um zu krystallisiren. Sie bildet dünne, perlmutterglänzende Krystalle, die das Butyramid, dem sie gleichen, an Glanz übertreffen.

0,4945 Grm. des in der Leere getrockneten Körpers gab 0,309 HgS oder 58,20 p. C. HgO.

Die Formel

$$C_8H_8NO, HgO$$

erfordert 58,06. Die Verbindung fand demnach unter Austreten von 1 Aeq. Wasser statt.

Succinimid.

Das Succinimid löst sehr leicht das Quecksilberoxyd. Die etwas concentrirte und heiss filtrirte Flüssigkeit liefert nach dem Erkalten feine seidenartige Prismen. Gewaschen und in der Leere getrocknet, wurden sie durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

0,637 Grm. lieferte 0,373 HgS oder 54,47 p. C. HgO.

Die Formel:

$$C_8H_4NO_3, HgO$$

erfordert 54,54. Die Verbindung fand demnach unter Austreten von 1 Aeq. Wasser statt.

Benzamid.

Die wässrige Auflösung von Benzamid löst Quecksilberoxyd. Die Flüssigkeit erstarrt bald zu einem Brei leichter, durch überschüssiges Oxyd gefärbter Krystalle. Es wird Alkohol bis zur vollständigen Auflösung hinzugesetzt und abfiltrirt. Nach dem Erkalten bildet sich eine Menge blättriger blendend weisser Krystalle. Sie wurden gewaschen und bei 100° getrocknet.

I. 0,658 Grm. gaben 0,345 HgS.

II. 0,5535 Grm. gaben 0,293 HgS.

III. 0,829 Grm. gaben 0,439 HgS und 0,456 in der Leere getrocknetes Benzamid.

	Versuch.				Berechnet.	
	I.	II.	III.			
HgO	48,81	49,26	49,30		HgO	49,09
Benzamid	—	—	55,00		$C_{14}H_6NO$	50,91
			104,30		HO	4,09
						104,09

Das Benzamid löst sehr wenig Kupferoxyd und Silberoxyd. Es löst sich unter Mitwirkung von Wärme reichlich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Die Auflösung scheidet nach dem Erkalten lange, zusammengehäufte Prismen aus. Diese Verbindung ist sehr unbeständig. Die Krystalle hauchen saure Dämpfe aus, sobald sie aus ihrer Mutterlauge genommen werden, und werden an der Luft undurchsichtig, indem sie nach einigen Tagen alle ihre Säure verlieren.

0,5815 Grm. der stark zwischen Papier gepressten Krystalle gaben 0,468 Chlorsilber oder 20,46 p. C. Chlorwasserstoffsäure.

Die Formel

$$C_{14}H_7NO_2, HCl$$

erfordert 23,17.

Glykocoll.

Eine schwach erhitzte Auflösung von Glykocoll löst schnell das Quecksilberoxyd. Nach dem Erkalten erhält man kleine zusammengehäufte Krystalle, welche beim Trocknen undurchsichtig werden.

0,729 Grm. in der Leere getrocknet gaben 0,462 HgS und 0,2995 bei 100° getrocknetes Glykocoll.

	Versuche.		Berechnet.
HgO	58,98	HgO	59,02
$C_4H_5NO_4$	41,08	$C_4H_5NO_4$	40,98
	100,00		100,00

Wenn die wässrige Auflösung des Quecksilberoxyd-Glykocolls zum Kochen erhitzt wird, so entwickelt sich Kohlensäure, die Flüssigkeit färbt sich und das Quecksilberoxyd wird reducirt. Es bildet sich unter andern Produkten ameisensaures Ammoniak. Der Vorgang ist aber verwickelt, ich habe ihn nicht zu verfolgen versucht.

Wird Menschenharn mit Quecksilberoxyd gelinde erhitzt, so löst sich davon eine kleine Menge. Denn wenn nach dem Filtriren die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt wird, so scheidet sich ein graues Pulver aus, welches eine Goldplatte durch reducirtes Quecksilber weiss macht. Diese Reaction, welche ich vor der Entdeckung des Kreatinins im Harn beobachtet hatte, gab mir Hoffnung Glykocoll darin aufzufinden; ich habe aber seitdem gefunden, dass das Kreatinin und das Kreatin das Quecksilberoxyd reduciren, wenn ihre wässrige Auflösung mit diesem Oxyde gekocht wird.

Ein Alkaloid, welches ich später kennen lehren werde, ist das Hauptprodukt dieser Reaktion.

Das Zinkoxyd löst sich leicht in einer heissen Auflösung von Glykocoll und es krystallisirt nach dem Erkalten eine Menge blättriger seidenglänzender Krystalle heraus.

0,660 Grm. an der Luft getrockneter Krystalle lieferten 0,230 Zinkoxyd oder 35,75 p. C.

Die Formel

$$C_4H_5NO_4, ZnO$$

erfordert 35,07.

Das Cadmiumoxyd bildet mit dem Glykocoll eine Verbindung, welche sehr der vorigen gleicht.

0,827 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,379 CdO oder 45,82.

Die Formel

$$C_4H_5NO_4CdO$$

erfordert 45,94.

Werden 2 Aequivalente Glykocoll in einem Aequivalent schwacher Salpetersäure gelöst, so bildet sich nach dem Verdampfen eine dicke Flüssigkeit, welche sich sehr langsam in eine Masse von Krystallen verwandelt, die das Ansehen des salpetersauren Harnstoffes haben. 0,4435 Grm. dieser über Schwefelsäure getrockneten Krystalle wurden gelöst und mit überschüssigem kohlensauren Baryt versetzt.

Nach dem Verdampfen zur Trockne wurde die Masse wieder in kochendem Wasser gelöst und filtrirt. Die Flüssigkeit lieferte mit Schwefelsäure 235 Milligrammen schwefelsauren Baryt, welcher 28,65 p. C. NO_5HO entspricht. Die Berechnung verlangt 29,57 für die Formel

$$2(C_4H_5NO_4)NO_5, HO.$$

Das vollkommen reine und von Chlorwasserstoff freie Glykocoll röthet bemerklich das Lakmuspapier. Mit einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd erhitzt, verjagt es daraus vollständig die Essigsäure; beim längeren Kochen mit kohlensaurem Kalk löst es eine beträchtliche Menge Kalk.

Asparagin.

Ausser den früher erwähnten Pflanzen aus der Familie der Leguminosen, deren Sprossen Asparagin enthalten, sind noch folgende asparaginhaltig: Lathyrus odoratus, Lathyrus latifolius, Genista juncea, Colutea arborescens.

Es kann krystallisirtes Kaliasparagin erhalten werden, wenn allmählich ein Ueberschuss von feingepulvertem Asparagin zu einer alkoholischen Kalilösung gesetzt wird, welche in einer mit Kork verschlossenen Röhre langsam erhitzt wird. Die anfangs

trübe Flüssigkeit klärt sich und bekleidet sich mit blättrigen Krystallen.

Das Asparagin löst den Kalk, aber die Verbindung krystallisirt nicht und hat nur mit einem Ueberschuss von Kalk erhalten werden können. Bis 100° erhitzt entwickelt sie etwas Ammoniak.

In der Leere getrocknet und durch Oxalsäure zersetzt gab sie 20,66, 20,50 und 20,62 p. C. Kalk und 84,97 p. C. bis auf 130° erhitztes Asparagin.

Die Formel

$$C_8H_7N_2O_5CaO$$

erfordert 18,66 Kalk und 87,41 $C_8H_8N_2O_6$.

Zu einer heissen Auflösung von Asparagin fügte ich allmählich so lange Quecksilberoxyd, als sich noch etwas löste. Die filtrirte und verdampfte Flüssigkeit trocknete zu einer gummiartigen Masse ein. Die in der Leere getrocknete Verbindung enthielt nur 41,49 p. C. Quecksilberoxyd, anstatt 46,76 für die Formel

$$C_8H_7N_2O_5, HgO.$$

Zu kochendem Wasser, welches Quecksilberoxyd suspendirt enthielt, fügte ich einen Ueberschuss von Asparagin; ich kochte so lange bis das Oxyd sich in ein vollkommen weisses Pulver verwandelt hatte, welches zu wiederholten Malen mit kochendem Wasser ausgewaschen wurde.

I. 0,996 Grm. in der Leere getrocknet gab 0,670 HgS und 0,416 bei 140° getrocknetes Asparagin.

II. 2,304 Grm. bei 100° getrocknet lieferte 1,557 HgS und 0,955 bei 145° getrocknetes Asparagin.

Diese Resultate stimmen nicht vollständig mit einer der beiden folgenden Formeln überein.

$$(1)\quad C_8H_7N_2O_5, 2HgO$$

$$(2)\quad C_8H_8N_2O_6, 2HgO.$$

	Versuch.			Berechnet.	
	I.	II.		I.	II.
HgO	62,61	62,90	2HgO	63,71	62,07
$C_8H_8N_2O_6$	41,76	41,40	$C_8H_8N_2O_6$	38,93	37,93
	104,37	104,30		102,64	100,00

Das Cadmiumoxyd löst sich leicht in einer Auflösung von Asparagin.

Die heiss filtrirte Flüssigkeit scheidet nach dem Erkalten ıe grosse Menge feiner und glänzender Prismen aus.

0,551 Grm. in der Leere getrocknete Krystalle wurden in ılorwasserstoffsäure gelöst und dann mit Schwefelwasserstoff handelt; sie lieferten 5,215 Schwefelcadmium oder 34,66 p. C. dmiumoxyd.

Die Formel $C_8H_7N_2O_5$, CdO verlangt 34,13.

Ein Aequivalent Asparagin und ein Aequivalent schwefel ures Kupferoxyd wurden aufgelöst. Nach dem Erkalten bilte sich eine Menge seidenartiger Nadeln von Kupferoxydaspa- gin; die filtrirte, blaue und sehr saure Flüssigkeit gab keine ystalle. Sie enthielt Asparagin, Schwefelsäure und Kupferyd. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung er iren:

$$C_8H_8N_2O_6) + 2(SO_3, CuO) = C_8H_7N_2O_5, CuO + C_8H_8N_2O_6, SO_3HO + SO_3CuO.$$

Ich löste 1 Aequivalent Asparagin und 2 Aequivalente Queckberchlorür zusammen auf. Nach dem Erkalten erhielt ich ein menge feiner Prismen und grosser Krystalle. Die letzteren ıren Asparagin. Ich machte dann eine Auflösung von 1 Aeq. paragin und 4 Aep. Quecksilberchlorür. Die erhaltenen Krystalle ıren homogen und den beim ersten Versuch erhaltenen feinen ismen ähnlich.

I. 0,562 Grm. der in der Leere getrockneten und durch ılorwasserstoffsäure und Zinnchlorür analysirten Krystalle lie-ten 0,332 Quecksilber.

II. 0,809 Grm. gaben 0,555 HgS.

III. 0,571 Grm. durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, nn mit Ammoniak und einer Mischung von Salpetersäure und ısigsäure behandelt, gaben 0,500 AgCl.

	Versuch.				Berechnet.
	I.	II.	III.		
Hg	59,07	59,14	—	$C_8H_8N_2O_6$	19,61
Cl	—	—	21,62	Hg_4	59,36
				Cl_4	21,03
					100,00

Das wasserfreie Asparagin absorbirt trocknes Chlorwasser-offgas. Die durch einen sehr anhaltenden Strom erhaltene ərbindung enthielt in zwei verschiedenen Präparaten 10,02 und),98 p. C. Chlorwasserstoffsäure.

Die Formel

$$2(C_8H_8N_2O_6)HCl$$

erfordert 12,11.

Fein gepulvertes Asparaginhydrat wurde einem anhaltenden Strome trocknen Chlorwasserstoffgases ausgesetzt. Die Gewichtszunahme der Substanz betrug 23,19 Procent. Die Verbindung verbreitete an der feuchten Luft saure Dämpfe. Als die Entwicklung derselben aufgehört hatte, löste ich den Körper in heissem Wasser und erhielt nach dem Erkalten grosse Krystalle, welche schnell gewaschen und getrocknet, nicht zerfliesslich waren. Diese Krystalle enthielten nur Chlorwasserstoffsäure und unverändertes Asparagin, wie ich mich durch ihre Neutralisation mit Ammoniak überzeugt habe.

0,618 Grm. in der Leere getrocknet gaben 0,520 AgCl oder 21,39 Chlorwasserstoffsäure.

Die Formel $C_8H_8N_2O_6$, HCl verlangt 21,65. Die nämliche krystallisirte Verbindung wird erhalten durch Auflösen eines Aequivalents Asparagin in 1 Aeq. verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Concentriren bei gelinder Wärme und Zusatz von Alkohol.

Das salpetersaure Asparagin lässt sich auch sehr leicht darstellen, wenn ein Aeq. Asparagin in einem Aeq. verdünnter Salpetersäure gelöst, in der Leere über Kalk bis zur Syrupsconsistenz und dann in ein schwach erwärmtes Luftbad gebracht wird. Fast die ganze Flüssigkeit verwandelt sich in grosse nicht zerfliessliche Krystalle, welche nur Asparagin und Salpetersäure enthalten.

Die Auflösung von 1 Aeq. Asparagin in weniger als 2 Aeq. verdünnter Schwefelsäure scheidet nach der Concentration in der Leere grosse Krystalle aus, welche freies Asparagin sind. Wenn 1 Aeq. Asparagin in 2 Aeq. Schwefelsäure gelöst wird, so bilden sich keine Asparaginkrystalle, aber die Verbindung krystallisirt selbst nach Zusatz von Alkohol nicht.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Asparaginverbindungen, eben so wie die früher bekannten, können durch folgende Formeln vorgestellt werden:

Krystallisirtes	Asparagin	$C_8H_{10}N_2O_8$
Wasserfreies	„	$C_8H_8N_2O_6$
Kali-	„	$C_8H_7N_2O_5$, KO
Kalk-	„	$C_8H_7N_2O_5$, CaO

Kupfer-	Asparagin	$C_8H_7N_2O_5$, CuO
Silber-	„	$C_8H_7N_2O_5$, AgO
Zink-	„	$C_8H_7N_2O_5$, ZnO
Cadmium-	„	$C_8H_7N_2O_5$, CdO
Quecksilber-	„	$C_8H_7N_2O_5$, HgO?
Zweifach Quecksilber-	„	$C_8H_7N_2O_5$, 2 HgO?
Silbernitrat-	„	$C_8H_8N_2O_6$, 2(NO_5, AgO)
Chlorquecksilber-	„	$C_8H_8N_2O_6$, 4(Hg Cl)
Oxalsaures	„	$C_8H_8N_2O_6$, 2(C_2HO_4)
Chlorwasserstoffsaures	„	$C_8H_8N_2O_6$, HCl
Basisch chlorwasserstoffsaures	„	2($C_8H_8N_2O_6$), HCl?
Salpetersaures	„	$C_8H_8N_2O_6$, NO_5, HO?
Schwefelsaures	„	$C_8H_8N_2O_6$, 2(SO_3, HO)?

LXXXIII.

Chemische und physiologische Untersuchungen über die Seidenwürmer.

Von

Eug. Peligot.

(*Compt. rend. XXXIV,* 278.)

II. Abhandlung.

In meiner ersten Abhandlung*) zeigte ich die Art und Weise, wie ich das Gewicht der Maulbeerblätter, welche zur Entwicklung einer gegebenen Menge Larven erforderlich waren, bestimmt habe, indem ich die Blattüberreste und die Abgänge wog.

In dieser Abhandlung werde ich die chemische Zusammensetzung der unorganischen Substanzen mittheilen, welche im Verlaufe der Seidenraupenzucht in den verschiedenen Produkten angetroffen wurden. Später werde ich die Resultate veröffentlichen, die bei der nämlichen Untersuchung hinsichtlich der organischen Elemente erhalten worden sind.

---

*) D. J. LIV. 377.

Dieses Studium bietet ein doppeltes Interesse: in physiologischer Hinsicht stellt es die Bedingungen der Ernährung fest, welche zur Entwickelung dieser Insekten nöthig sind; hinsichtlich der Agricultur wird es entscheiden, ob die Cultur des Maulbeerbaums den Boden erschöpft und ihm die mineralischen Salze entzieht, welche seine Fruchtbarkeit bedingen, oder nicht.

Zur Analyse dieser anorganischen Substanzen äscherte ich die verschiedenen, früher erwähnten, getrockneten Produkte der Seidenraupenzucht ein. Die Bereitung und Analyse dieser Aschen bietet grosse Schwierigkeiten. Die Vorsichtsmassregeln bei der Bereitung der Aschen, welche bei der möglichst niedrigsten Temperatur vorgenommen wurde, ebenso wie der Gang der quantitativen Analyse findet sich in meiner ausführlichen Abhandlung aufgezeichnet.

Die folgenden Resultate wurden durch die Einäscherung der im Jahre 1851 bei der Seidenraupenzucht gewonnenen Produkte erhalten:

Vertheilte Blätter: frisch 1052,5 Grm., getrocknet 265 Grm.; sie enthielten 11,6 Procent Asche = 30,7 Grm.

Erhaltene Produkte: trockne Abgänge, 136 Grm., sie enthielten 11,6 Procent Asche	15,7 Grm.
Abfälle: 98 Grm. zu 13,8 Procent Asche	13,5 „
Würmer: 143,62 Grm. gaben 14 Procent trockne Würmer, 20,60 Grm. Die trocknen Würmer gaben 9 Procent Asche.	1,9 „
	31,1 Grm.

Folgendes ist das Mittel der Zusammensetzung jeder dieser Produkte.

Zusammensetzung der Aschen.

	Blätter u. Blattabfälle.	Abgänge.	Würmer.
Kieselsäure	17,6	20,0	3,9
Kohlensäure	18,6	18,0	10,5
Phosphorsäure	10,3	7,6	29,0
Schwefelsäure	1,6	Spuren.	1,9
Chlor	0,8	1,2	1,1
Eisenoxyd	0,6	0,7	Spuren.
Kalk	26,2	29,5	8,3
Magnesia	5,8	6,0	9,3
Kali	18,5	17,0	36,0
	100,0	100,0	100,0

Die Zusammensetzung der Asche der Blätter, Blattabfälle nd der Abgänge ist das Mittel der Analyse von vier Loosen,

deren Produkte fast zu gleicher Zeit gesammelt, und getrennt verbrannt und analysirt wurden. Jedes Element wurde direkt bestimmt.

Das Gewicht der von den Blättern zurückgelassenen Asche variirt nach Abzug der Kohle zwischen 12,5 Procent bei den jungen Blättern und 10,8 Procent bei den vollkommen entwikkelten. Diese Verschiedenheit rührt wahrscheinlich daher, dass die Produktion der organischen Substanz schneller zunimmt als die Absorption der Salze aus dem Boden.

Die zu dieser Seidenraupenzucht verwandten Blätter wurden von einem Dutzend kleiner, nicht gepfropfter Maulbeerbäume genommen, sieben bis acht Jahre alt, welche nebeneinander standen und in Sèvres auf einen sehr kalkhaltigen Boden gewachsen waren.

Die Natur der in den Maulbeerblättern enthaltenen unorganischen Substanzen erklärt, warum die Seidenwürmer diese Blätter zu ihrer einzigen Nahrung wählen. Es sind bis jezt in keinen andern Blättern so beträchtliche Mengen von Phosphorsäure und Kali nachgewiesen worden, als in jenen. Das oben angegebene Verhältniss dieser Körper ist nicht etwa ein ausnahmsweises, ich habe in Blättern, welche zu Sèvres auf einem bessern Boden gewachsen waren, noch beträchtlichere Mengen von Phosphorsäure, über 15 Procent, angetroffen.

Das Verhältniss der in den Abgängen enthaltenen mineralischen Substanzen wächst mit dem Alter der Würmer. Dies ist der Gegensatz von dem, was bei den Blättern beobachtet wird. Das Verhältniss variirt bei den trocknen Abgängen zwischen 13,2 und 15,1 Procent; ebenso wie bei den Aschen der Blätter variirt es auch mit der Natur des Bodens. Abgänge aus der Seidenraupenzucht von Camille Beauvais gaben mir mehrmals 18, sogar 24 Procent Asche.

Das Verhältniss der Asche der Larven, welche nach ihrer Häutung oder nach ihrem Fasten gesammelt waren, betrug 9 bis 11 Procent ihres trocknen Gewichts; es vermindert sich mit der Reife der Würmer.

Die Würmer, welche zu spinnen angefangen haben, hinterlassen beim Einäschern nur 4 Procent Asche; diese ist sehr reich an phosphorsaurer Magnesia; sie enthält weniger Kali als die der noch nicht reifen Würmer. Diese Resultate finden ihre

Erklärung einestheils in der Production der alkalischen Flüssigkeit, welcher sich die Würmer zur Zeit der Coconbildung entledigen; anderntheils in der beträchtlichen Menge anorganischer Stoffe, welche sich in ihren letzten Abgängen finden.

Die getrockneten Puppen hinterlassen 7 bis 8 Procent Asche; da die Schmetterlinge vor und nach dem Verlassen ihrer Cocons mit salzigen Stoffen gesättigte Flüssigkeiten abgeben lassen, so findet man in diesen Insekten nur ohngefähr die Hälfte der anorganischen Stoffe, welche in den Puppen angetroffen werden. Die männlichen Schmetterlinge gaben 3,3 und die weiblichen 4,3 Procent Asche. Die getrocknete Seide hinterlässt nur 1,2 Procent Asche.

Die Eier der Seidenwürmer enthalten 35,6 Procent getrocknete Stoffe. Sie lieferten 3,6 Procent ihres Gewichts an Asche, deren Zusammensetzung folgende Zahlen angeben:

Phosphorsäure	53,8
Kali	29,5
Magnesia	10,3
Kalk	6,4

Diese Zusammensetzung ist in mehrfacher Hinsicht merkwürdig; sie lässt uns die Hauptrolle erkennen, welche die Phosphorsäure bei der Bildung der Organismen spielt; sie giebt der Magnesia eine wichtigere Funktion als wir ihr gewöhnlich beilegen. Vergleichen wir sie mit den Aschen, welche die Würmer auf ihren verschiedenen Altersstufen hinterlassen, so finden wir, dass die Arbeit der Insekten beständig auf eine Ausscheidung hinausgeht, welche zum Zweck hat, allmählich in Form von Abgängen verschiedener Natur, zu denen die Seide selbst vielleicht gerechnet werden kann, Stoffe zu entfernen, die anfangs zu ihrer Entwickelung dienten, und am Ende ihres Daseins diejenigen Körper zu concentriren, welche die Wiedererzeugung ihrer Gattung erfordert. Diese Elemente, welche man vorzugsweise organisirende Stoffe nennen könnte, sind diejenigen, welche wir sowohl in den Eiern als in den Saamen finden. Hinsichtlich der anorganischen Bestandtheile zeigt die Asche der Eier der Seidenwürmer die grösste Aehnlichkeit mit der Asche der Getreidesaamen. Es finden sich in ihnen die nämlichen Elemente, in den nämlichen numerischen Beziehungen.

Ob diese Uebereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung, zwischen Produkten des Thierreichs und des Pflanzenreichs, die Uebereinstimmung, Identität oder die Aehnlichkeit der Organe, welchen diese mineralischen Elemente angehören, bedinge, ist eine Frage, welche der Beachtung der Physiologie würdig ist.

Aus den in dieser Arbeit enthaltenen Resultaten kann auch die Agricultur Nutzen ziehen. Die mittlere Menge der Maulbeerblätter, welche jährlich eine Hectare Feld liefert, beläuft sich nach de Gasparin auf 13990 Kilo. Das Gewicht der durch diese Blätter dem Boden entzogenen mineralischen Stoffe beträgt 50 Kilogrammen, wenn wir annehmen, dass jene 30 Pro cent trockne Blätter liefern, welche 12 Procent Asche geben.

Diese Menge ist geringer als die, welche dem Boden durch andere Culturpflanzen entzogen wird. Sie wird ihm übrigens grösstentheils wiedergegeben, wenn der Verbrauch der Blätter an Ort und Stelle stattfindet, und die Abgänge der Würmer und die Rückstände der Verspinnung sorgfältig gesammelt und als Dünger angewendet werden.

LXXXIV.

Notizen.

1) *Darstellung von Uranoxyd für technische Zwecke und Gewinnung des Vanadins als Nebenproduct.*

Gisecke (Archiv d. Pharmacie. Febr. 1851) empfiehlt dazu folgendes auf die Löslichkeit des Uranoxyds in fixen kohlensauren Alkalien begründetes Verfahren.

100 Th. gepulverte Pechblende werden in einem bleiernen Kessel mit 50 Th. Schwefelsäure und etwas Wasser zu dünnem Brei angerührt. Dieser Mischung wird Salpetersäure bis zur vollständigen Oxydation (etwa 12—14 Th. von 1,4 spec. Gew.) zugesetzt. Die Masse erhitzt sich stark und wird beim Erkalten fest. Man stösst sie aus dem Kessel und erhitzt sie in eisernen Schalen unter Umrühren bis sich Dämpfe von Schwefelsäure reichlich entwickeln. Die noch heisse vollkommen trockne Masse

wird in eine hinreichende Menge Wasser gebracht, worin sie sich löst mit Zurücklassung von Kieselerde, basisch schwefelsaurem Eisenoxyd u. s. w. Die durch Decantiren geklärte Lauge giesst man in einem dünnen Strahle unter fortwährendem Umrühren in eine auf 60° erwärmte Lösung von 1 Th. Soda in 10 Th. Wasser, bis diese nur noch schwach alkalisch reagirt. Das Uranoxyd löst sich mit Leichtigkeit in der entstandenen Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron. 1 Aeq. schwefelsaures Uranoxyd fordert 2 Aeq. kohlensaures Natron zur vollständigen Lösung. Man filtrirt die alkalische Uranoxydlösung und kocht sie im kupfernen oder eisernen Kessel auf. Hierdurch scheiden sich die in zweifach kohlensaurem Natron ausser dem Uranoxyd gelösten Oxyde — Kalk, Magnesia und Kupferoxyd — aus und werden abfiltrirt. Sollte sich Uranoxyd mit ausscheiden, so hindert man diess durch einen Zusatz von kohlensaurem Natron. Eine Lösung von kohlensaurem Uranoxyd-Natron, die etwas freies kohlensaures Natron enthält, kann Stunden lang gekocht werden, ohne dass sich Uranoxyd ausscheidet. Man gewinnt endlich das Uranoxyd, indem man der kochenden alkalischen Lösung verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zusetzt bis zur schwach sauren Reaction und bis sich das Uranoxyd vollständig als gelber schwerer Niederschlag abgeschieden hat.

Das so erhaltene Präparat ist ein sehr reines Uranoxyd-Natron. Statt des kohlensauren Natrons kann auch kohlensaures Kali angewendet werden, wobei man Uranoxyd-Kali erhält.

Der im kohlensauren Natron nicht gelöste Theil der Pechblende, grösstentheils aus Eisenoxyd und arsensaurem Eisenoxyd bestehend, enthält die Vanadinsäure der Pechblende. Zur Gewinnung des Vanadins wird der Niederschlag mit dem gleichen Gewichte Aetzkalilösung von 1,2 spec. Gewicht übergossen und in einer eisernen Schale zur Trockne verdunstet. Die Masse wird mit Wasser aufgenommen und die filtrirte alkalische Lösung mit Schwefelwasserstoff übersättigt. Versetzt man die Lösung nach und nach mit Salzsäure, so entsteht zuerst ein brauner Niederschlag von Schwefelvanadin, später ein hellerer von Schwefelarsen. Den dunkeln vanadinreichen Niederschlag filtrirt man ab und übergiesst ihn feucht mit concentrirter Salpetersäure, worin er sich unter Zurücklassung von Schwefel zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit löst. Man verdunstet die grüne Lösung

zur Trockne, erhitzt bis zur Austreibung der Salpetersäure und nimmt mit Wasser auf, wodurch eine gelbe Lösung von schwefelsaurer Vanadinsäure entsteht. Diese übersättigt man mit Ammoniak, erhitzt bis zur vollständigen Auflösung des ausgeschiedenen Salzes, filtrirt heiss und lässt erkalten. Es scheidet sich vanadinsaures Ammoniak als weisses krystallinisches Pulver aus. Aus der Mutterlauge gewinnt man das noch gelöste, indem man sie mit Salmiak sättigt.

---

2) *Ueber die Umwandlung der schwefelsauren Alkalien in Chlormetalle.*

Von H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Diese Umwandlung kann auf die Weise bewirkt werden, dass man dieselben mit Salmiak mengt, und das Gemenge glüht. Man behandelt die schwefelsauren Salze so lange von Neuem mit Salmiak, bis nach erneutem Glühen kein Gewichtsverlust mehr stattfindet.

Die Umwandlung der schwefelsauren Alkalien in Chlormetalle, die besonders bei Mineralanalysen, wenn Kali vom Natron von einander getrennt werden sollen, sehr häufig ausgeführt werden muss, kann bei Anwesenheit einer wenn auch nur geringen Menge von schwefelsaurem Lithion in den schwefelsauren Alkalien nicht angewandt werden, da dieses Salz nur in einem sehr geringen Grade durch die Behandlung mit Salmiak zersetzt wird.

---

3) *Ueber Bleihornerz und Matlockit, ein neues Bleierz aus Derbyshire.*

Rammelsberg (Poggend. Ann. LXXXV, 141) erhielt von Herrn Lettsom zwei Bleierze, die als Seltenheit in einer aufgelassenen Grube bei Matlock vorgekommen. Das eine davon mit drei auf einander rechtwinkligen Spaltungsrichtungen und einem spec. Gew. = 6,305 gab bei der Analyse 6,01 p. C. $\ddot{C}$, 12,97 p. C. Cl und 75,52 p.C. Pb. Es entspricht also, wenn man nach Addition des erforderlichen Sauerstoffs den Verlust

auf die Kohlensäure schlägt, sehr nahe der Zusammensetzung des Bleihornerzes, $\dot{Pb}\ddot{C} + PbCl$, und bestand aus 50,93 PbCl und 48,45 $\dot{Pb}\ddot{C}$.

Das andere Mineral war dem vorigen äusserlich sehr ähnlich, zeigte aber nur *eine* Spaltungsrichtung, hatte ein spec. Gew. = 5,3947 und brauste in Säuren nicht auf. Die Analyse desselben lieferte

$$\begin{matrix} \text{Blei} & 82,16 \\ \text{Chlor} & 13,38 \end{matrix} = 52,45\ PbCl \text{ und } 46,42\ \dot{Pb}$$

welches nahe mit der Formel

$$PbCl + \dot{Pb}$$

übereinstimmt, die 55,62 p. C. Pb Cl und 44,38 p. C. $\dot{Pb}$ erfordert. Eine geringe Menge Phosphorsäure wurde durch molybdänsaures Ammoniak entdeckt. Für dieses bisher unbekannte basische Chlorblei schlägt Rammelsberg den Namen ***Matlockit*** vor.

---

4) *Schiefer des Taunus.*

Die krystallinischen Schiefer des Taunus, welche man gewöhnlich als Talk- und Chloritschiefer betrachtet, enthalten weder Talk noch Chlorit, sondern im Gemenge mit Quarz ein Mineral, welches sich isolirt hier und da (z. B. in der Nähe von Naurod) findet, einen seidenartigen, bisweilen ins Perlmutter- oder Fettartige übergehenden Glanz hat und folgendermaassen zusammengesetzt ist:

Kieselsäure	51,831
Thonerde	22,218
Eisenoxydul	7,500
Magnesia	1,380
Kali	9,106
Natron	1,747
Wasser	5,560.

Spec. Gew. = 2,8.

Härte = 1. Farbe graulich lauchgrün — gelblich weiss. In dünnen Blättchen spaltbar. Schmilzt bei starkem Feuer vor dem Löthrohr zu einem graulichen Email. List berechnet dafür die Formel $2\ddot{\bar{Al}}\ddot{Si} + 3\begin{matrix}\dot{Fe}^{1/2}\\ \dot{K}^{1/2}\end{matrix}\dddot{Si} + 3\dot{H}$ und schlägt den Namen „*Sericit*" vor.

(Dr. R. List in Nassauer Jahrb. etc. 1850. 6s Heft p. 126.)

LXXXV.

Melinophan, eine neue Mineralspecies.

Von

Th. Scheerer.

In dem Norwegischen Zirkonsyenit, welcher an neuen Mineralspecies immer noch nicht erschöpft zu sein scheint, findet sich ein Mineral, welches in Farbe und Glanz einige Aehnlichkeit mit dem Wöhlerit besitzt, durch seine bedeutend geringere Härte aber sich leicht davon unterscheiden lässt. Man trifft es sowohl in der Gegend von Fredriksvärn, als in der von Brevig. Die ersten Spuren desselben gewahrte ich vor 8—9 Jahren in einigen Stücken des Fredriksvärner Zirkonsyenits, welche ich wegen der darin eingewachsenen zahlreichen Pyrochlor- und Zirkon-Krystalle gekauft hatte. Das gedachte Mineral kommt hier zugleich mit braunem und rauchgrauem Eläolith, schwarzem Glimmer, violblauem Flussspath und Magneteisen vor. Bei einer qualitativen chemischen Untersuchung desselben fand ich, dass es hauptsächlich aus einem Silikate von Kalkerde und Thonerde mit Fluornatrium besteht, dem einige seltenere Stoffe in geringer Menge beigemischt sind. Da sich mir damals während längerer Zeit keine Gelegenheit zu einer genaueren Untersuchung bot, so gerieth das Mineral, von dem ich übrigens nur einige kleinere Stücke besass, allmählich bei mir in Vergessenheit; es tauchte erst wieder daraus hervor, als mir im vorigen Jahre Herr Dr. Bondi ein Mineral zur Prüfung schickte, welches ihm aus Brevig als eine angebliche Abart des Wöhlerit zugesendet worden war, und worin sich mir alsbald jener alte Bekannte zu erkennen gab.

Mein Assistent, Herr Rob. Richter, hat eine approximative Analyse dieses Minerals ausgeführt, deren Resultat ich hier vorläufig mittheilen will. Der Name *Melinophan* soll theils an

die gelbe Farbe, theils an die dem *Leucophan* verwandte Constitution erinnern. In dem Folgenden sind die Eigenschaften und Zusammensetzung des Melinophans zur Vergleichung neben die des Leucophans gestellt.

Leucophan.	*Melinophan.*
Farbe.	
Weiss; mitunter grünlich und gelblich weiss.	Gelb, in verschiedenen Nüançen. Schwefelgelb, citrongelb, honiggelb. (Die Stücke des Fredriksvärner M., welche ich besitze, sind nicht so rein gefärbt, wie die des Breviger, sondern zum Theil bräunlich und graulich gelb.)
Glanz.	
Glasartig.	Glasartig.
Härte.	
Kaum wie Flussspath.	Wie Apatit.
Spec. Gew.	
2,97 (A. Erdmann.)	3,00 (Rr.)
Morphologische Verhältnisse.	
Spaltbar nach 3 Richtungen, unter Winkeln von ungefähr $53^1/_2{}^0$ u. $36^1/_2{}^0$.	Nur nach einer Richtung deutlich spaltbar. Doch scheint diese Spaltbarkeit durch schaalige und blättrige Zusammensetzung veranlasst, welche nicht bei allen Stücken gleich stark ausgeprägt ist.

Chemische Zusammensetzung.

(Nach A. Erdmann.)

Leucophan		Melinophan	
Kieselerde	47,82	Kieselerde	44,8
Beryllerde	11,51	Beryllerde	2,2
Kalkerde	25,00	Thonerde	12,4
Manganoxydul (Oxyd?)	1,04	Manganoxyd (Oxydul?)	1,4
Natrium	7,59	Eisenoxyd	1,1
Kalium	0,26	Kalkerde	31,5
Fluor	6,17	Talkerde	0,2
	99,36	Natrium	2,6
		Fluor	2,3
		Niobsäure, Zirkonerde, Ceroxyd, Yttererde	0,3
			98,8

Hiernach eine chemische Formel für den Melinophan aufzustellen, würde zu gewagt sein; doch lässt sich schliessen, dass

dieselbe der. — ebenfalls noch unsicheren. — Formel des Leucophans jedenfalls nahe stehen dürfte. Der Melinophan ist vielleicht als ein Leucophan zu betrachten, in welchem die Beryllerde grösstentheils durch Thonerde ersetzt, und in welchem eine geringere Menge Fluornatrium mit dem Silikate verbunden ist. Herr Dr. Bondi in Dresden besitzt mehrere characteristische Stücke dieses Minerals, welche sich durch ihre schöne hochgelbe Farbe auszeichnen.

LXXXVI.

Fortgesetzte Bemerkungen über die stöchiometrische Constitution der Turmaline und Epidote.

Von

R. Hermann.

1) Ueber die Zusammensetzung der Turmaline.

Es ist bereits nachgewiesen worden, dass die grossen Schwankungen der Mischung der Turmaline durch Zusammenkrystallisiren von zwei verschieden zusammengesetzten heteromeren Molekülen bewirkt werde. Bei den damals mitgetheilten Berechnungen ging ich, eben so wie Rammelsberg, von der Voraussetzung aus, dass die Borsäure Kieselsäure vertrete. Dabei war es allerdings auffallend, dass die aus meinen Analysen berechneten Sauerstoff-Proportionen nicht gut in die Reihe der aus den Rammelsberg'schen Analysen berechneten Proportionen passten. Ich habe gegenwärtig, aus Gründen, die ich an einem andern Orte mittheilen werde, die Ueberzeugung gewonnen, dass die Borsäure die stöchiometrische Constitution der Thonerde habe und, eben so wie die Thonerde, heteromer mit Kieselsäure sei. Borsäure kann daher sowohl Thonerde als Kieselsäure vertreten und ihre Verbindungen werden die Formen sowohl der Aluminate als auch der Silicate annehmen können.

Nimmt man nun an, dass die Borsäure in den Turmalinen Thonerde vertrete, so stimmen die Sauerstoff-Proportionen meiner

Analysen mit den aus **Rammelsberg's** Analysen berechneten überein.

Die Turmaline würden daher aus primitiven heteromeren Molekülen von *folgender* Zusammensetzung bestehen:

$$(a) = \dot{R}_2\ddot{Si} + 2 \left.\begin{matrix}\dddot{Al}\\ \dddot{B}\end{matrix}\right\}\ddot{Si},$$

$$(b) = \dot{R}\,\ddot{Si} + 6 \left.\begin{matrix}\dddot{Al}\\ \dddot{B}\end{matrix}\right\}\ddot{Si}.$$

Die aus diesen beiden Molekülen zusammengesetzten Turmaline geben folgende Sauerstoff-Proportionen:

I. Eisen-Turmaline.

$(\dot{R} < \dot{Fe})$

a) Grüne Eisen-Turmaline.

		Berechnet.			Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\ddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\ddot{Si}$	
2fach Eisen-Turmalin.	(a+2b)	1	10,5	8,5	1	10,32	9,08	Grüner Turm. v. Chesterfield. Rammelsberg

b) Schwarze Eisen-Turmaline.

		Berechnet.			Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\ddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\ddot{Si}$	
[illegible] Eisen-Turm.	(5a+b)	1	4,36	4,0	1	4,38	4,06	Schwarzbr. Turmalin, Mursinsk. Hermann.
[illegible] „ „	(1¼a+b)	1	7,28	6,14	1	7,49	5,85	Schwarzer Turm., Alabaschka Rammelsberg
„ „	—	—	—	—	1	7,50	6,16	Schwarzer Turm., Sonnenberg b. Ardreasberg Rammelsberg.
Einfach „	(a+b)	1	8,0	6,66	1	7,89	6,45	Schwrz. Turm., Bovey-Tracy, Devonshire. Rammelsberg.
[illegible] „ „	(1+1¼b)	1	8,76	7,23	1	8,79	6,87	Schwrz. Turm., Saar, Mähren. Rammelsberg.
1½ „ „	(a+1½b)	1	9,42	7,71	1	9,12	7,93	Blauschwsz. Turm., Sarapulsk. Rammelsberg.

II. Mangan-Turmaline.

$(\dot{R} < \dot{Mn})$

a) Grüne Mangan-Turmaline.

		Berechnet.			Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\ddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\ddot{Si}$	
1½ Mangan-Turmalin	(a+1½b)	1	9,42	7,71	1	9,26	7,52	Grüner Mangan-Turm. Elba. Rammelsberg.

b) *Schwarzer Mangan-Turmaline.*

		Berechnet.			Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\dddot{Si}$	
Einfach Mangan-Turmalin	(a+b)	1	8,0	6,66	1	8,13	6,52	Schwrz. Mang.-Turm., Elba. Rammelsberg.

III. Talk-Turmaline.

$(\dot{R} < \dot{M}g)$

a) *Grüne Talk-Turmaline.*

		Berechnet.			Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\dddot{Si}$	
$\frac{1}{9}$ Talk-Turm.	(9a+b)	1	3,88	3,64	1	4,04	3,61	Grüner Turm., Eibenstock. Rammelsberg.
$\frac{1}{3}$ „ „	(3a+b)	1	5,14	4,57	1	4,99	4,52	Grün. T., Pyschminsk, Ural. Rammelsberg.

b) *Braune Talk-Turmaline.*

		Berechnet.			Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\dddot{Si}$	
A Talk-Turm.	(a)	1	3	3	1	3,10	3,02	Brauner Turm., Gouverneur, New-York. Rammelsberg.
$\frac{1}{5}$ „ „	(5a+b)	1	4,36	4,0	1	4,23	3,94	Br. T., Monroe, Connecticut. Rammelsberg.
„ „ „	—	—	—	—	1	4,34	3,78	Br. T., Windisch Koppel, Kärnthen. Rammelsberg.
$\frac{1}{4}$ „ „	(4a+b)	1	4,66	4,22	1	4,71	4,04	Braun. Turm., Oxford, New-Hampshire. Rammelsberg.

c) *Schwarze Talk-Turmaline.*

		Berechnet.			Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\dddot{Si}$	
$\frac{1}{5}$ Talk-Turm.	(5a+b)	1	4,36	4,0	1	4,42	3,89	Schwrz. Turm., Zillerthal. Rammelsberg.
„ „ „	—	—	—	—	1	4,42	4,04	Schwrz. T., Gornoschit, Ural. Hermann.
$\frac{1}{4}$ „ „	(4a+b)	1	4,66	4,22	1	4,97	4,18	Schwrz. T., Havredal, Krageroe. Rammelsberg
„ „ „	—	—	—	—	1	4,88	4,15	Schwrz. T., Godhaab, Grönland. Rammelsbrg.
$\frac{1}{3}$ „ „	(3a+b)	1	5,14	4,57	1	5,51	4,53	Schwrz. T., Lancaster, Cty., Texas, Rammelsberg.
$\frac{2}{5}$ „ „	(2½a+b)	1	5,50	4,83	1	5,79	4,78	Schwrz. T., Unity, New-Hampshire. Rammelsb.
„ „ „	—	—	—	—	1	5,85	4,99	Schwrz. T., St. Gotthardt. Rammelsberg.

		Berechnet.			Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\ddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\ddot{Si}$	
$\frac{1}{2}$ Talk-Turm	(2a+b)	1	6,0	5,20	1	6,01	5,0	Schwrz. T., Ramfossen, Snarum. Rammelsberg.
$1\frac{1}{4}$ „ „	(a+$1\frac{1}{4}$b)	1	8,76	7,23	1	9,17	7,27	Schwrz. T., Langenbielau, Schlesien. Rammelsberg.
2fach „	(a+2b)	1	10,5	8,50	1	10,43	8,50	Schwrz. T., Krummau, Böhmen. Rammelsberg.

IV. Lithon-Turmaline.

$(\dot{R} < \dot{L}i)$

a) Farbloser Lithon-Turmalin (Achroït).

		Berechnet.			Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\ddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\ddot{Si}$	
$2\frac{1}{2}$fach Lith.-Turmalin.	(a+$2\frac{1}{2}$b)	1	11,33	9,11	1	10,87	9,99	Achroït, Elba. Hermann.

b) Rothe Lithon-Turmaline (Rubellit).

		Berechnet.			Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\ddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\ddot{Si}$	
$\frac{2}{5}$ Lith.-Turm	($2\frac{1}{2}$a+b)	1	5,50	4,83	1	5,52	4,87	Rubellit, Sarapulsk, Ural. Hermann.
$1\frac{1}{2}$ „ „	(a+$1\frac{1}{2}$b)	1	9,42	7,71	1	9,71	7,88	Rubellit, Ural. Gmelin.
3fach „	(a+3b)	1	12	9,6	1	12,04	9,40	Rubellit, Schaitansk. Ural. Rammelsberg.
„ „	(a+3b)	1	12,0	9,6	1	12,97	9,85	Rubellit, Paris, Maine. Rammelsberg.
6 „ „	(a+6b)	1	14,25	11,25	1	14,28	11,15	Rubellit, Elba. Rammelsberg.
A Lith.-Turm.	(b)	1	18	14	?	?	?	Rubellit, Roczena. Mähren.

c) Grüne Lithon-Turmaline.

		Berechnet.			Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\ddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}+\dddot{B}$	$\ddot{Si}$	
$\frac{1}{2}$ Lith.-Turm.	(2a+b)	1	6,0	5,20	1	6,47	5,47	Grüner Turm., Brasilien Gmelin.
$1\frac{3}{4}$ „ „	(a+$1\frac{3}{4}$b)	1	10	8,13	1	9,7	8,0	Grüner Turm., Brasilien Rammelsberg.
„ „ „	—	—	—	—	1	10,08	7,92	Grüner Turm., Paris, Maine. Rammelsberg.
2fach „	(a+2b)	1	10,5	8,5	1	10,32	9,08	Grüner Turm., Chesterfield, Massaschusets. Rammelsberg.

d) Blaue Lithon-Turmaline (Indicolith).

2) Bemerkungen über die Zusammensetzung der Epidote.

In Poggendorf's Annalen Bd. 84, pag. 453 findet sich eine Fortsetzung der Versuche von Rammelsberg, um meine Ansicht über die Zusammensetzung der Epidote zu widerlegen, denen ich einige Bemerkungen beizufügen habe.

Als Beweis für die Existenz von Epidoten mit dem Sauerstoff-Verhältnisse von 1 : 1 : 2 hatte ich den Umstand geltend gemacht, dass die Orthite nach diesem Sauerstoff-Verhältnisse zusammengesetzt wären und dabei die Form der Epidote hätten. Rammelsberg meint dagegen, dass dieser Schluss sehr gewagt wäre und findet es durchaus nicht begründet, dass wenn $\dot{C}e_3\dddot{S}i + \dddot{\bar{R}}\dddot{S}i$ gleiche Form mit $\dot{C}a_3\dddot{S}i + 2\dddot{\bar{R}}\dddot{S}i$ habe, jenes nothwendig auch die Form von $\dot{C}a_3\dddot{S}i + \dddot{\bar{R}}\dddot{S}i$ haben *müsse*. Es ist allerdings ein Unterschied in der Bedeutung von können und müssen; hier kommt es aber hauptsächlich auf das Können an. Wenn $\dot{C}e$ durch $\dot{C}a$ vertreten worden kann, wie Rammelsberg nicht bestreitet, so wird $\dot{C}a_3\dddot{S}i + \dddot{\bar{R}}\dddot{S}i$ dieselbe Form haben können, wie $\dot{C}e_3\dddot{S}i + \dddot{\bar{R}}\dddot{S}i$. Demnach halte ich die Form und die Zusammensetzung des Orthits für einen Beweis für die Richtigkeit von Kühn's Analyse des Epidots von Geier und musste mich wundern, dass Rammelsberg, angesichts dieser Thatsache, die Vermuthung aussprechen konnte, dass das von Kühn untersuchte und in grünen Nadeln krystallisirte Mineral ein Granat gewesen sein soll.

Ich habe ferner angegeben, dass sich die Bucklandite und die Zoisite nach dem Glühen auffallend verschieden gegen Salzsäure verhielten. Zoisit würde nach dem Glühen vollständig durch Salzsäure zersetzt, während geglühter Bucklandit von dieser Säure nur wenig angegriffen würde. Rammelsberg sagt, er hätte diese Angabe nicht bestätigt gefunden, insofern als alle Epidote nach hinreichendem Glühen von Salzsäure vollständig zersetzt würden. Was versteht aber Rammelsberg unter diesem hinreichenden Glühen? Er sagt: Eine Probe von Pistazit von Bourg d'Oisans, die eine halbe Stunde geglüht worden war, hatte ihr Ansehen und ihr spec. Gew. unverändert behalten und wurde von Salzsäure nur zum kleinsten Theile zersetzt. Rammelsberg hatte also unter diesen Umständen ganz dasselbe

gefunden wie ich, denn der Pistazit von Bourg d'Oisans wurde nach halbstündigem Glühen von Salzsäure nur sehr unvollständig zersetzt, während ein halbstündiges Glühen bei den Zoisiten mehr als hinreichend ist, um sie durch Salzsäure zersetzbar zu machen. Als Rammelsberg aber jene Probe von Neuem stärker und länger, also über eine Stunde lang, glühte, zeigte sie sich zwar weder gechmolzen noch gesintert, war aber opak und braun geworden und ihr spec. Gew. war von 3,46 auf 3,05 gesunken. Jetzt zerlegte Salzsäure diese Probe vollständig. Wie soll man diese Erscheinung erklären? Die Antwort ist ganz einfach. Das Eisenoxydul der Probe hatte sich, wie aus der Veränderung der Farbe von grün in braun hervorgeht, während des stundenlangen Glühens in Oxyd umgewandelt und die Mischung des Bucklandits war dadurch in die des Zoisits übergegangen, wodurch das Mineral durch Salzsäure zerlegbar wurde.

Bei der Analyse, der Rammelsberg den Pistazit von Bourg d'Oisans unterwarf, fand er nur Spuren von Eisenoxydul, während die von mir untersuchte Probe 5,5 p. C. davon enthielt. Die von Rammelsberg in diesem Minerale gefundenen Sauerstoff-Proportionen waren = 1 : 2,20 : 2,94; er steht daher nicht an, auch diesem Minerale das einfache Sauerstoff-Verhältniss von 1 : 2 : 3 zu vindiciren, obgleich ich, ohne Zweifel, den Einwurf machen würde, dass es bei Bourg d'Oisans Epidote von verschiedener Mischung geben könne. Obgleich es sehr wahrscheinlich ist, dass in der Nähe von Bourg d'Oisans, wie an andern Orten, Pistazite von verschiedener Zusammensetzung vorkommen mögen, so erkenne ich doch an dem Verhalten des von Rammelsberg untersuchten Pistazits gegen Säuren und aus dem von ihm gefundenen Sauerstoff-Verhältniss deutlich, dass jenes Mineral kein Zoisit war, sondern ursprünglich ganz die Zusammensetzung des von mir untersuchten Minerals dieses Fundortes hatte. Denkt man sich nämlich in der von mir untersuchten Probe alles Eisen im Zustande von Oxyd, so würde dasselbe die Sauerstoff-Proportion von 1 : 2,20 : 2,96 geben, während Rammelsberg die Proportion 1 : 2,20 : 2,94 fand. Diese fast vollkommene Uebereinstimmung ist, meiner Ansicht nach, ein Beweis dafür, dass wir dasselbe Mineral unter Händen hatten und dass unsere Analysen richtig waren. Der Umstand aber, dass die Sauerstoff-Proportion von $\dddot{R}$ (2,20 statt 2,0) so

merklich überwiegt, beweisst, dass das Eisenoxydul in der von Rammelsberg untersuchten Probe, entweder durch das lange Glühen, wobei sich die Farbe der Probe von grün in braun umgeändert hatte, in Oxyd umgewandelt worden war, oder dass, wenn auch das mit Borax unter Abschluss der Luft geschmolzene Glas nur Spuren von Eisenoxydul enthielt, diese Umwandlung bereits auf der Lagerstätte des Minerals, auf dem Wege pseudomorpher Veränderung stattgefunden haben müsse, wodurch obige abnorme Sauerstoff-Proportion entstand.

In der von mir untersuchten Probe war, wie ich angegeben habe, 5,5 p. C. Eisenoxydul enthalten, durch welches also der Sauerstoff von $\ddot{\text{R}}$ vermindert und der von $\dot{\text{R}}$ vermehrt wurde. Es entstand dadurch die Proportion 1 : 1,62 : 2,59, welche zugleich eine normale Proportion ist, denn sie entspricht der heteromeren Formel (2 a + 3b), welche bei der Berechnung das Sauerstoff-Verhältniss von 1 : 1,60 : 2,60 giebt.

Wie will aber Rammelsberg, von seinem Standpunkte aus, obigen Ueberschuss von Sauerstoff in $\ddot{\text{R}}$ erklären? Es bleibt ihm nur die Wahl zwischen Beobachtungsfehler oder Unreinheit des Materials; alle anderen Erklärungen führen zu meinen Ansichten.

Endlich sagt Rammelsberg noch, dass es wohl keiner Erwähnung bedürfe, dass in der schwankenden Mischung der Turmaline keine Bestätigung meiner Ansichten über die Zusammensetzung der Epidote liegen könne, denn bei den Turmalinen wären die Proportionen: 1 : 3 : 5, 1 : 4 : 6, 1 : 6 : 8, 1 : 9 : 12, 1 : 12 : 15 immer noch einfacher und jede derselben wäre aus Versuchen abgeleitet, die unter sich oft mehr differirten als die Mischung von Zoisit und Bucklandit. Wenn man bei den Turmalinen so verfahren wolle, wie ich bei den Epidoten, so müsste man wohl zwanzig und noch mehr Turmalin-Mischungen annehmen.

Ich habe dagegen zu bemerken, dass jede Theorie mit den Thatsachen, die sie zu erklären hat, in Einklang stehen muss. Die stöchiometrischen Formeln sind daher in der Mineralogie nur dann und so weit brauchbar als sie die Mischungen der Mineralien genau repräsentiren. Man vergleiche nun Rammelsberger Turmalin-Formeln mit den von ihm gefundenen

Proportionen und man wird erstaunen müssen über die Grösse der Differenzen zwischen Versuch und Rechnung. Da man nun annehmen kann, dass Rammelsberg's Analysen der Turmaline richtig sind, so muss jene Methode diese Analysen zu interpretiren, fehlerhaft sein. Die stöchiometrischen Formeln sind daher in vielen Fällen ganz ungeeignet, die Mischung der Mineralien auszudrücken. Ich wende daher bei heteromeren Mineral-Gruppen heteromere Formeln an. Nach letzterer Methode braucht man, wie vorstehend nachgewiesen wurde, für die Turmaline nur 2 Moleküle von verschiedener Zusammensetzung, die aber durch Zusammenkrystallisiren die verschiedensten Mischungen hervorbringen können.

Die so schwankende Zusammensetzung der Turmaline ist daher, meiner Ansicht nach, allerdings ein Beweis für die Richtigkeit der Heteromerie. Wenn also Rammelsberg durch seine Turmalin-Analysen noch nicht zur Anerkennung der Heteromerie gebracht werden konnte, so zweifle ich sehr, dass er durch Analysen von Epidoten dazu bekehrt werden wird, da die Schwankungen der Mischung der Epidote in viel engere Grenzen eingeschlossen sind, als die der Turmaline.

LXXXVII.

Ueber die Verbindungen des Cadmiumoxyds und des Silberoxyds mit der Kohlensäure.

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akad.)

Das *Cadmiumoxyd* zeigt eine grosse Verwandtschaft zur Kohlensäure, und eine weit grössere als zum Wasser. Die Niederschläge, welche in den Cadmiumoxydsalzen durch einfach-kohlensaures Alkali entstehen, enthalten daher sehr wenig Wasser, und so viel Kohlensäure, dass sie in Verbindung mit dem Cadmiumoxyd ein fast neutrales Salz bildet. Es ist dies auffallend, da das Cadmiumoxyd nur schwach-basische Eigenschaf-

ten zeigt, und schwache Basen zur Kohlensäure keine grosse Verwandtschaft zu zeigen pflegen.

Zur Fällung des kohlensauren Cadmiumoxyds wurde einfach-kohlensaures Kali angewandt, da bei Anwendung von kohlensaurem Natron Niederschläge erhalten werden, welche sich sehr schwer auswaschen lassen.

Der Niederschlag, welcher in der Kälte in concentrirten Auflösungen von gleichen Atomgewichten von schwefelsaurem Cadmiumoxyd und von kohlensaurem Kali entsteht, hat die Zusammensetzung $10\,\dot{\text{Cd}}\,\ddot{\text{C}} + \dot{\text{Cd}}\,\dot{\text{H}} + 2\dot{\text{H}}$; in verdünnten kalten Auflösungen erzeugt sich ein Niederschlag von derselben Zusammensetzung, nur enthält er ein Atom Wasser mehr; die in concentrirten heissen Auflösungen hervorgebrachte Fällung hat etwas mehr Cadmiumoxydhydrat und hat die Zusammensetzung $50\,\dot{\text{Cd}}\,\ddot{\text{C}} + 6\,\dot{\text{Cd}}\,\dot{\text{H}} + 11\,\dot{\text{H}}$, und endlich der in verdünnten heissen Auflösungen erzeugte Niederschlag ist $50\,\dot{\text{Cd}}\,\ddot{\text{C}} + \dot{\text{Cd}}\,9\dot{\text{H}} + 12\,\dot{\text{H}}$.

Wegen des sehr geringen Wassergehaltes in den Niederschlägen des kohlensauren Cadmiumoxyds und wegen der grossen Verwandtschaft des Cadmiumoxyds zur Kohlensäure können dieselben bei einer ziemlich hohen Temperatur ihre Kohlensäure noch behalten. Selbst einer Temperatur von 300° C. ausgesetzt verlieren sie noch nicht ihre Kohlensäure und nur etwas Wasser, und selbst nach dem Glühen enthalten sie häufig noch geringe Spuren von Kohlensäure, wenn dasselbe nicht lange genug gewährt und stark genug gewesen ist.

Wegen der grösseren Verwandtschaft des Cadmiumoxyds zur Kohlensäure als zum Wasser zieht das Hydrat im feuchten Zustande, wenn es aus einer Cadmiumoxydauflösung durch Kalihydrat gefällt worden ist, Kohlensäure aus der Luft an. Bis zu 300° erhitzt, hat es alles Wasser verloren, dahingegen Kohlensäure aufgenommen und sich in ein basisch-kohlensaures Cadmiumoxyd $\dot{\text{C}}\text{d}\,\ddot{\text{C}} + 2\dot{\text{C}}\text{d}$ verwandelt.

Das *Silberoxyd* zeigt auffallender Weise gar keine Verwandtschaft zum Wasser, wohl aber eine bedeutende zur Kohlensäure. Wenn man die Auflösung von einem Atomgewicht eines neutralen Silberoxydsalzes durch ein Atomgewicht eines einfach-kohlensauren Alkalis zersetzt, so erhält man neutrales

kohlensaures Silberoxyd ohne Wasser, sowohl wenn die Auflösungen concentrirt oder verdünnt, kalt oder heiss angewandt werden. Nur bei einem grossen Ueberschuss des kohlensauren Alkalis entsteht durchs Kochen basisch-kohlensaures Silberoxyd von der Zusammensetzung $3\,\dot{A}g + 2\,\ddot{C}$.

Das kohlensaure Silberoxyd verliert seine Kohlensäure bei 200° C., und verwandelt sich in reines Silberoxyd, welches schon bei 250° anfängt, Sauerstoff zu verlieren.

Fällt man Silberoxyd aus der Auflösung eines neutralen Salzes durch Kalkwasser, so aber, dass ein Theil des Silberoxydsalzes noch unzersetzt bleibt, so zieht der feuchte Niederschlag leicht Kohlensäure aus der Luft an. Bei 100° C. getrocknet hat er sein Wasser vollständig verloren, und eine geringe Menge von Kohlensäure dafür aufgenommen. Das Silberoxyd bildet daher mit dem Wasser kein Hydrat, wenigstens keins, das bei 100° bestehen kann.

LXXXVIII.
Ueber das Kobalt.

Von

E. Fremy.

(Auszug vom Verfasser.)

(*Compt. rend. XXXIV*, 198.)

In dieser Abhandlung werde ich die Darstellungsweise, die Eigenschaften und die Zusammensetzung neuer Kobaltverbindungen kennen lehren, welche ich mit dem allgemeinen Namen der *Ammoniak-Kobaltsalze* bezeichne und welche durch die Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff auf Kobaltsalze gebildet werden.

Alle Kobaltsalze, wenn sie bei Abschluss von Sauerstoff mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit behandelt werden, bilden eine erste Reihe von Salzen, welche oft regelmässig krystallisiren; ich erhielt das Chlorür dieser Reihe in grossen Oktaedern. Diese Salze werden durch den Sauerstoff, den sie sofort absorbiren, verändert; das Wasser zersetzt sie

und verwandelt sie in unlösliche grüngefärbte basische Salze. Ammoniak löst sie unverändert auf. Die quaternäre Base, welche die Zusammensetzung dieser Salze bedingt, zerlegt sich bei Gegenwart von Wasser und liefert 3 Aequivalente Ammoniak auf 1 Aequivalent Kobaltoxydul. Das Ammoniak ist verdeckt in diesen Salzen und zeigt sich nur dann, wenn die Base sich zersetzt. H. Rose hat schon Verbindungen von Ammoniak und Kobaltoxydulsalzen beschrieben, aber er verfuhr bei ihrer Darstellung nicht auf die eben beschriebene Weise, da er die gepulverten Kobaltsalze der Einwirkung des Ammoniakgases aussetzte.

Ich gehe jetzt zu den Reihen über, welche unter dem doppelten Einflusse von Ammoniak und Sauerstoff gebildet werden.

Wenn ein lösliches oder unlösliches Kobaltsalz mit Ammoniak behandelt und dann der Einwirkung des Sauerstoffs unterworfen wird, so können sich mehrere neue Reihen von Salzen erzeugen, in denen die Säuren durch quaternäre Basen gesättigt sind, deren Elemente: Kobalt, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff sind. Wenn diese Basen durch Wasser zersetzt werden, so geben sie Ammoniak und ein Oxyd, welches stets mehr Sauerstoff enthält, als das Kobaltoxydul. Das Oxyd, wenn es gefällt wird, ist gewöhnlich das Kobaltsesquioxyd $Co_2\ O_3$, häufig entwickelt sich dabei Sauerstoff. Dieser Ueberschuss von Sauerstoff, welcher häufig reichlich in dem Augenblick entwickelt wird, in welchem sich diese Salze zersetzen, oder welcher sich im Kobaltsesquioxyd wiederfindet, scheint mir die charakteristische Eigenschaft dieser neuen Klasse von Salzen zu sein, welche ich *überoxygenirte Ammoniak-Kobaltsalze* nenne, um sie von den bei Abschluss der Luft erzeugten Reihen zu unterscheiden. In Folge des genauen Studiums der Eigenschaften und Bildungsweise dieser überoxygenirten Ammoniak-Kobaltsalze, kann ich sie in vier Reihen eintheilen, deren Haupteigenschaften ich hier beschreiben werde.

Die Salze der ersten Reihe sind olivengrün; sie werden direkt gebildet, wenn eine concentrirte Auflösung eines Ammoniak-Kobaltsalzes der Luft ausgesetzt wird. Ich habe das Sulphat und das Nitrat dieser Reihe krystallisirt erhalten; diese Salze sind nur bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak beständig oder wenn sie vollkommen ausgetrocknet werden. So-

bald sie mit Wasser zusammengebracht werden, zersetzen sie sich, entwickeln Sauerstoff und scheiden ein grünes basisches Salz aus. Die Analysen zeigen, dass die quaternäre Base dieser Reihe die Elemente von Ammoniak und von einem im freien Zustande unbekannten Kobaltbioxyd enthält, dessen Formel CoO_2 sein würde; dieses Oxyd würde dem Mangansuperoxyd entsprechen.

Diese grünen Salze zersetzen sich sowohl durch Wasser allein als auch durch Säuren oder bei Gegenwart von Ammoniaksalzen, welche die Bildung der drei andern Reihen von überoxygenirten Ammoniak-Kobaltsalzen veranlassen. Die Basen, welche in diesen drei letzten Reihen Verbindungen eingehen, sind wie die vorhergehenden quaternär; bei ihrer Zersetzung durch Wasser geben sie alle Ammoniak und Kobaltsesquioxyd; sie unterscheiden sich untereinander durch die Zahl der sie constituirenden Ammoniakaequivalente.

Die Salze der zweiten Reihe sind braun, zerfliesslich und nicht krystallisirbar; sie werden gebildet, wenn man die ammoniakalischen Flüssigkeiten, welche die grünen Salze gelöst enthalten, an der Luft langsam zersetzen lässt.

Ich erhalte die Salze der dritten Reihe durch Zersetzung der grünen Salze, durch Wasser oder durch einen Ueberschuss von Säure; die Umwandlung ist stets von einer Sauerstoffentwicklung begleitet. Diese Salze zeichnen sich durch ihre Krystallisation aus; die Krystalle sind gelb, roth oder granatroth. Das Chlorür dieser Reihe krystallisirt in regelmässigen Oktaedern. Ich erhielt drei Sulphate, welche sich durch ihren verschiedenen Gehalt an Säure unterscheiden. Das erste dieser Salze, was bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Schwefelsäure erzeugt wird, krystallisirt in kleinen rothen Prismen; das zweite ist mussivgoldgelb; das dritte ist granatroth, seine Krystalle sind gross, gehören dem zweiten Krystallsystem an und haben die Form des graden Prisma's mit vierkantiger Basis und vierflächiger Zuspitzung an den Basen. Das Azotat krystallisirt in schönen gelben Tafeln.

Endlich sind die Salze der vierten Reihe gewöhnlich rosenroth-violett gefärbt; das Chlorür, was von mehreren Chemikern beschrieben worden ist, wird durch Kochen der grünen oder braunen Salze mit einem Ueberschuss von Ammoniaksalz erhal-

ten. Dieses Salz, welches sich durch seine schöne Farbe auszeichnet, wird durch die Silbersalze zersetzt und giebt die anderen Salze dieser Reihe. Alle so eben beschriebenen Salze bilden mit dem Chlorquecksilber und Chlorplatin Verbindungen, welche oft krystallinisch sind.

Aus dieser Abhandlung geht demnach hervor, dass es fünf Reihen von Ammoniak-Kobaltsalzen giebt, welche sich untereinander durch ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung unterscheiden, welche aber alle aus den nämlichen Elementen, nämlich aus Sauerstoff, Kobalt, Wasserstoff und Stickstoff zusammengesetzte Basen enthalten.

Diese Ammoniak-Kobaltbasen reihen sich den von Gros, Reiset und Raewsky entdeckten interessanten, platinhaltigen Basen an. Die über die Constitution dieser Basen aufgestellten Hypothesen lassen sich offenbar auch auf die eben beschriebenen anwenden.

Man sieht sonach täglich die Zahl der Ammoniak-Metallbasen sich vermehren, welche eine gewisse Analogie mit den künstlichen, ebenfalls vom Ammoniak abgeleiteten organischen Basen darbieten.

Die über das Kobalt gemachten Beobachtungen werde ich auf andere Metalle ausdehnen.

LXXXIX.

Ueber das Vorkommen des Jods in der Luft, dem Wasser, dem Boden und den Nahrungsmitteln der Alpen, Frankreichs und Piemonts.

Von

Ad. Chatin.

(Ausz. dreier Ber. in den *Compt. rend.* XXXIII, 529; XXXIV, 14 u. 51.)

Wenn wir uns von Burgund und Lyon den Alpen zuwenden, so finden wir von dieser Stadt oder vielmehr von dem Rhonegebiet an, die Luft bemerkbar weniger mit Jod gesättigt

als in den Gebieten der Seine, Tamise, Somme, Oise, Yonne u. s. w. Das Verhältniss dieses Elementes scheint von Lyon bis Rives wenig zu variiren, welche Städte eine grosse aus Molasse und alpinischem Diluvium gebildete Hochebene trennt. Von Rives steigt man in den unteren Theil des Thales der Isère, mitten in die prächtige Ebene, welche auf dem rechten Ufer von grossen Diluvialhügeln (600 bis 700 Meter), die sich über Tullins erheben, und den 2000 Meter hohen, aus Néocom und Kreide gebildeten Felsen der Grande Chartreuse, auf dem linken Ufer vom Villars-de-Lans eingeschlossen wird. Hier ist die Menge des Jodes geringer als in dem grossen Diluvialterrain, inmitten dessen sich Bourgoin erhebt; sie nimmt in der Richtung der Provence zu, und nimmt in der Richtung der grossen Alpenkette beständig ab. Ich konnte das Jod, wiewohl in sehr geringer Menge noch zu Tullins, Grenoble und Montmélian nachweisen; es entzog sich aber meinen Nachforschungen gänzlich in Farentaise und Maurienne, als ich den Lauf der Isère und der Arc entgegen ging. Die kleinen eingeschlossenen Thäler von Vaulnaveys und von Allevard sind in demselben Falle.

Aus einer Reihe von Beobachtungen geht hervor, dass zu Allevard und gewiss an vielen andern ähnlich gelegenen Orten nach gewissen Winden und Regen, welche das Jod der Wolken in die Thäler niederschlagen, die Atmosphäre plötzlich mit diesem Element gesättigt wird.

Die auf der italienischen Seite gelegenen Thäler der Alpen sind nicht reicher an Jod als die der französischen Seite: Aosta bot nicht mehr davon dar als Moutiers und Saint-Jean-de-Maurienne.

Die Luft der Höhen des Villars-de-Lans, des kleinen St. Bernhard und des Mont-Cenis enthielt nur wenig oder kein Jod; dieser Körper scheint dort nicht viel seltener auf den Bergen als in den Thälern vorzukommen. Ich erwähne noch hier einen interessanten Umstand. Die Atmosphäre des Villars-de-Lans enthielt in den ersten Tagen des August keine bemerkbare Menge Jod, wohl aber im April, eben so wie der 2300 Meter hohe Gipfel des Moucherolle. Es ist möglich, dass dies Zufall ist, es kann aber auch mit der zu Paris beobachteten Thatsache in Beziehung stehen, dass die Menge des im Regen enthaltenen Jodes je nach den Jahreszeiten verschieden ist.

Wenn man von den Alpen in die Ebenen von Piémont kommt, so findet man von Ivrée, Turin, Alba, Acqui bis Genua fast die nämliche Atmosphäre wie die zu Lyon und Grenoble. Gehen wir hinab in das Thal des Po, so finden wir die Menge des Jods zu Alessandria schon etwas vermehrt.

Als ich über Forez und durch die Auvergne nach Paris zurückkehrte, fand ich, dass Saint-Etienne, Puy-en-Velay, Clermont und Aigueperse hinsichtlich des Jods wenig von Lyon, Grenoble, Chambéry und Turin sich unterscheiden. Es scheinen in dieser Hinsicht die Gegenden zwischen den Apenninen und den Alpen denen zwischen dem andern Abhang der Alpen und den Bergen der Auvergne zu entsprechen.

Die Dichte des Joddampfes, seine geringe Elasticität und die in den oberen Regionen verschiedenen Winde erklären vielleicht, warum das Jod in der Atmosphäre der hohen Regionen so selten ist.

Ferner werden die Berge, welche die Thäler umschliessen, den Zutritt der Jodführenden Landwinde in dieselben verhindern. Aber der Zustand der Atmosphäre der Alpen hat andere, directere, positive Ursachen; sie liegen in der Natur der Wässer, der durchdringlichen Schicht der Erde und der organisirten Wesen, welche sich, nachdem sie gelebt haben, daselbst zersetzen.

Da es wichtig war, die in den Alpen gemachten Beobachtungen mit den gleichzeitig an einem anderen ganz verschiedenen Punkte angestellten vergleichen zu können, so wurde während meiner Abwesenheit von Paris daselbst ein Waschapparat im Gang erhalten und das Regenwasser an mehreren Orten des Seinegebiets aufgefangen.

Die Resultate aller dieser Untersuchungen habe ich in besondern Tabellen aufgezeichnet.

Aus den analytischen Resultaten, welche von den verschiedensten Wässern der französischen und piemontesischen Alpen erhalten wurden, geht hervor, dass inmitten der Alpen das Jod eben sowohl in den weichen als in den erdreichen Wässern fehlt, während es immer reichlicher in den ersteren auftritt, je mehr man sich von dem Gebirge entfernt, aber nicht in den letztern.

Die Mineralwässer der Alpen haben grosse Wichtigkeit, da sie stark mit Jod versehen sind und an Punkten sich befinden,

wo ihre Gegenwart am nöthigsten ist, um Ersatz für den Mangel des Jods in der Luft und den Süsswässern zu geben. Obenan stehen die Wässer von Challes (Jod gefunden von Bebert, Pérouze, O. Henry) und von Saint-Genis (Jod von Cantu gefunden), welche mehr als $^1/_2$ Centigramme Jod enthalten; dann kommen die Wässer von Allevard, Domène, Uriage (Jod von Gerdy gefunden), von Corens, Marlioz (Jod von Bonjean beobachtet) von Choranches, von Échaillon-de-Veurcy, von Tréminis, von Soulieux-en-Oisaus, welche im Mittel $^1/_4$ Milligramme enthalten, dann folgen die Quellen von Lamotte-les-Bains (Jod von Buissard gefunden) von Oriol, von Brides-les-Bains en Tarentaise, von Échaillon-de-Maurienne, von Coëz bei Montmélian (Jod von Saluces und Morin aufgefunden), in denen dieses Element in geringerer Menge auftritt. Aix-les-Bains in Savoyen, Gréouls und Digne in den Basses-Alpes, Royat und Aigueperse in Puy-de-Dome, Saint-Galmier in der Loire, Ax, Arles, Bagnères-de-Luchon (Jod von Filhol entdeckt), Bareges, Cauterets, Eaux-Bonnes, Labassère in den Pyrenäen haben Mineralwässer, in welchen in einem Liter nicht immer $^1/_{100}$ Milligramme Jod enthalten ist.

Vergleichen wir im Allgemeinen die Mineralwässer der Alpen und der Pyrenäen mit den normal mit Jod versehenen Trinkwässern, so finden wir, dass die Wässer der Pyrenäen kaum mehr Jod als die letzteren enthalten, während die Wässer der Alpen (schwefelhaltig) funfzig (Allevard, Choranches, Marlioz u. s. w.) bis funfzehnhundertmal mehr Jod enthalten.

Aus der Vergleichung der Luft und der Wässer geht hervor: dass auf den Gipfeln und in den Thälern der Alpen die Luft und alle Süsswässer gleich arm an Jod sind;

dass bei einer gewissen Entfernung von den Gebirgsmassen die Luft und die weichen Wässer mässig aber auf gleiche Weise mit Jod versehen sind;

dass fern von den Alpen, z. B. zu Paris oder London die Luft und die weichen Wässer gleichmässig reich an Jod sind;

dass die harten Wässer stets wenig oder kein Jod enthalten, wie auch der Zustand der Luft sein mag;

dass folglich stets ein Parallelismus zwischen der Luft und

den weichen Trinkwässern, mit Ausschluss der harten Wässer, stattfindet;

es wäre demnach möglich den Zustand der Luft durch den der weichen Wässer, und umgekehrt, zu bestimmen;

und endlich dass der Jodgehalt der Mineralwässer mit der Beschaffenheit der Luft und der der süssen Wässer in keinem Zusammenhange steht.

Die Menge von Jodüren, welche der Ackerboden dem Wasser zuführt, ist nicht immer die nämliche, sie variirt im Allgemeinen auf ähnliche Art, wie der Jodgehalt der Luft und der weichen süssen Wässer. Nehmen wir z. B. Erde von den Hügeln und Plateau's der Umgegend von Paris oder von den Feldern von Brie, Beauce, Bourbonnais, Burgund, so genügen 1 bis 2 Grammen derselben, um sicher die Gegenwart des Jods nachzuweisen, während wir hierzu das Doppelte dieses Gewichts der Erde von Presse oder aus der Ebene von Turin, und das Zehnfache der Ackererde von Tarentaise, Maurienne, und aus Val d'Aosta nöthig haben. Es verdient der Umstand der Erwähnung, dass in einer und derselben Gegend, die röthliche (oder eisenhaltige) und die thonhaltige Erde reicher an Jod ist, als die weissliche oder bituminöse und kieselschieferhaltige Erde.

Als Beispiel erwähne ich das Thal von Graisivaudon, dessen gelbe und ziemlich schwere Erde des rechten Ufers analog der von Bresse und der Umgegend von Alessandria ist, während die am linken Ufer befindliche schwarze und leichte Erde sich der der hohen Thäler der Isère und der Arc nähert.

Die Temperatur des Wassers hat einen sehr grossen Einfluss auf sein Lösungsvermögen, bezüglich der im Boden enthaltenen Verbindungen des Jods. So giebt die schieferhaltige Erde der Alpen einem Wasser unter + 10° C. keine bestimmbare Menge Jod ab, während bei + 20 + 50° C. eine sehr bemerkliche Menge gelöst wird. Bei 100° C. kann ein Liter Wasser aus 10 Grammen dieser Erde oft hinreichend Jod ausziehen, um ein gutes Trinkwasser zu geben.

Der geringe Gehalt der alpinischen Wässer an Jodüren erklärt sich demnach nicht allein durch den Zustand der Atmosphäre, sondern auch durch ihre niedrige Temperatur. Ohne Zweifel lieferte der alpinische Boden den Wässern lange Zeit

Jod, bevor er durch das Regenwasser seines grössten Theiles Jod beraubt wurde, und vielleicht wird man finden, dass der Kropf und der Cretinismus in diesen Gegenden erst dann endemisch wurden, als dieser Stoff seltener wurde.

Die Gegenwart einer gewissen Menge von kohlensaurem Kali oder Natron in dem Wasser, welches dem Boden das Jod entzieht, bewirkt seine leichtere Auflösung; dieser Zusatz ist durchaus nöthig, wenn die Fixirung des Jodes bei erhöhter Temperatur geschehen soll. Die Wirkung der Alkalien erklärt besonders, warum alle alkalischen Wässer Jodüre enthalten.

Die unter dem Erdboden liegenden oder mit demselben vermischten Gesteine werden diesem bei ihrer Zersetzung mehr oder weniger Jod je nach ihrem Gehalt zuführen. So wird der Mühlsteinquarz, in denen Jod reichlich vorkommt, der Grobkalk, welcher eine geringe Menge enthält, der plastische Thon, in welchem es angehäuft ist, die mittleren und oberen Oolithe, welche oft beträchtliche Menge angehäuft enthalten, die Talk- und Thonschiefer, in welchen es selten ist, die körnigen Kalksteine und Dolomite, in welchen es ganz fehlt, offenbar dem Boden sehr ungleiche Mengen liefern.

Demnach wird der Reichthum des Bodens an Jodüren durch drei Umstände bedingt, durch seine eigene Natur, durch das darunter liegende Gestein und durch die Beschaffenheit und die Menge des Regenwassers.

Die Nahrungsmittel haben je nach dem Boden, welcher sie erzeugt, einen verschiedenen Gehalt an Jodüren. Ich habe im Mais vom Aosta, und Aiguebelle weniger Jod gefunden, als in dem der Ebene von Alessandria; weniger in den Weinen von Saint-Julien-en-Maurienne und von Moutiers, als in denen von Montmélian, Asti und besonders von Burgund, Orléans, und Bordeaux; weniger im Futter der Thäler von Arc, Isère und Doire-Baltée als in dem des Seine- und Loiregebietes; weniger in der Milch und dem Käse vom Mont-Cenis und Aosta als in den nämlichen in Paris gekauften Produkten; weniger im Getreide der rechten Seite des Thales von Graisivaudan als in dem der entgegengesetzten Seite.

Man ersieht hieraus, warum die Atmosphäre der Alpenthäler, welche keinen Antheil an den allgemeinen Luftströmungen nimmt, keinen besondern, bestimmbaren Gehalt an Jod hat.

Da der Boden äusserst geringe Spuren von Jodüren an die ihn bewässernden Gewässer abgiebt, so werden diese, fast jodfrei aus der Atmosphäre niedergeschlagen, auch nichts dem Boden wieder geben können.

Durch den reichlichen Jodgehalt der Luft, der Wässer, des Bodens oder der Nahrungsmittel wird die vollständige Abwesenheit des Kropfes und des Cretinismus bedingt; seine allmähliche Verminderung veranlasst die entsprechende Entwickelung dieser Krankheiten. Dieser Zusammenhang geht nicht allein aus meinen in den Alpen gemachten Beobachtungen hervor, sondern auch aus denen, welche in den Pyrenäen, der Soissonnais, Brie, Nièvre, Meurthe, dem Jura, den Vogesen, an den Ufern des Rheins und in der Schweiz angestellt worden sind; er wird noch besonders durch die in den Cordilleren von Boussingault in Neugranada gesammelten Thatsachen bestätigt.

Man kann die Verhältnisse, welche zwischen dem Jod, Kropf und Cretinismus stattfinden, klassificiren.

Erste, normale Zone, von Paris. Der Kropf und Cretinismus sind unbekannt. Man findet im Mittel, dass in dieser Zone die von einem Menschen in 24 Stunden eingeathmete Luft (7000 bis 8000 Liter nach Dumas), das getrunkene Wasser und die in dieser Zeit verzehrten Nahrungsmittel $^1/_{100}$ bis $^1/_{200}$ Milligrammen Jod enthalten.

Zweite Zone von Soissonnais. Der Kropf ist mehr oder weniger selten, der Cretinismus unbekannt. Sie unterscheidet sich von der vorhergehenden Zone nur durch die harten und Jodfreien Wässer.

Dritte Zone, die von Lyon und Turin. Der Kropf ist mehr oder weniger häufig, der Cretinismus beinahe unbekannt. Die Menge des Jods steigt bis zu $^1/_{500}$ bis $^1/_{1000}$ Milligrammen herab.

Vierte Zone, die der Alpenthäler. Der Kropf und Cretinismus sind endemisch. Die Menge des Jods der Luft, des Wassers und der Nahrungsmittel, die in einem Tage verbraucht werden, beläuft sich höchstens auf $^1/_{2000}$ Milligramme.

In den intermediären Zonen ist der Kropf den allgemeinen Einflüssen untergeordnet; in der vierten Zone ist der Mangel an Jod die vorwaltende Veranlassung.

Man kann das Jod in das normale Verhältniss überführen: in der zweiten Zone, durch Benutzung des Regenwassers; in den intermediären Zonen durch dasselbe Wasser, durch die Auswahl der Quellen und durch Beziehung der Nahrungsmittel aus Jodreichen Gegenden; in der vierten Zone durch den Gebrauch der vorhergehenden Nahrungsmittel und der Schwefel- und Jodreichen Wässer (nach der Entschwefelung), welche die Natur in den vom Kropf heimgesuchten Gegenden in reichlicher Fülle darbietet, und durch den Gebrauch von Jodsalzen, wie bereits Boussingault und Jul. Grange angerathen haben. Die thierischen und pflanzlichen Producte müssen durch die Anwendung salziger Wässer zum Getränke oder zur Bewässerung eben so durch heisse Auszüge der Erde und sehr eisenhaltiger Gesteine mit alkalischen Wässern, mit Jod versehen werden.

XC.

Ueber die bei der Zuckerraffinerie zurückbleibende Thierkohle und ihre Anwendung in der Agricultur.

Von

A. de Romanet.

(*Compt. rend. XXXIV,* 201.)

Die Thierkohle, welche nach der Raffinerie zurückbleibt, hat keine bemerkbare Wirkung auf altem Ackerboden; sie enthält demnach nicht alle die Elemente, welche die von uns gebauten Nahrungspflanzen bedürfen; denn es fehlen dem bereits benutzten Ackerboden die Pflanzenüberreste, welche sich so reichlich im neuen Boden finden. Es eignet sich demnach der Stalldünger mehr für den ersteren, weil er grösstentheils aus Stroh und anderen Pflanzenüberresten nebst einer gewissen Menge thierischer Abfälle besteht und vollständiger, wiewohl weniger kräftig, die unumgänglich nöthigen Elemente darbietet, welche die Cerealien und fast alle ökonomischen Pflanzen bedürfen.

Wenn wir die Thierkohle zum Düngen anwenden, so können die nämlichen Cerealien auf einen neuen Boden mehrere Jahre hintereinander gesäet werden, ohne dass eine Verminderung in den Produkten zu bemerken ist. Der Grund hiervon liegt in der überreichlichen Menge von ausserordentlich befruchtenden Pflanzenüberresten, welche in diesem Boden enthalten sind, und es genügt, um schöne Produkte zu erhalten, ihm diejenigen Stoffe zuzuführen, welche ihm fehlen und welche die Cerealien erfordern. Es muss aber in jedem Jahre die Anwendung des Düngers wiederholt werden, theils weil die durch die Thierkohle gelieferten Stoffe meistens so leicht assimilirbar sind, dass sie sofort absorbirt werden; theils weil nur sehr wenig im Boden zurückbleibt, wenn das Getreide seine Vegetationsperiode beendet hat.

Die neuen Boden würden mit gewöhnlichem Dünger und ohne Mitwirkung von Thierkohle reichliche Ernten erzeugen, wenn man nach ihrer Urbarmachung eine hinreichende Zeit verfliessen liesse, um durch die atmosphärische Luft dem Boden gewisse für die Vegetation der Nahrungspflanzen nöthige Elemente zuführen zu lassen. Da nun die Thierkohle diesem unvollkommenen, wiewohl reichen Boden sofort die noch fehlenden Stoffe zuführt, so wird sie die Einwirkung beschleunigen und vergrössern, welche die meteorologischen Agentien, besonders der Regen, der dem Boden unaufhörlich aber sparsam Ammoniak mittheilt, langsam und regelmässig hervorbringen. Das in der Thierkohle der Raffinerien enthaltene Eiweiss des Blutes wird bei seiner Zersetzung im Boden eine reichliche Menge Ammoniak entwickeln.

Durch die Thierkohle ist es uns möglich, Cerealien auf diesem neuen Boden oder Haideboden zu erbauen, welcher ohne ihre Mithülfe zur Zeit seiner Urbarmachung nur Haide, Riedgräser, Binsen und andere für die Nahrung der Thiere wenig geeignete Pflanzen erzeugen würde. Ist auf dem Haideboden ein oder zweimal Thierkohle angewendet worden, so ist der gewöhnliche Dünger ausreichend, schöne Getreideernten darauf zu erhalten. Die Thierkohle neutralisirt gewisse in diesen (in Frankreich als „bitterer Boden“ bezeichneten) Bodenarten enthaltenen Stoffe. Letztere sind für die Cultur von Nahrungs-

pflanzen ebenso schädlich als sie der Vegetation von Haide, Binsen und andern derartigen Pflanzen nützlich sind.

Chevreul und mit ihm Mehrere nehmen an, dass der saure Stoff des Torf- und Haidebodens Tannin- oder Gerbsäure sei. Man giebt aber nicht an, was damit vorgehe. Vielleicht kann die Gegenwart eines so kräftigen Conservationsmittels die Anhäufung mehrere Jahrhunderte alter Pflanzenüberreste erklären, die den Torf- und Haideboden bilden. Es ist bekannt, dass auch Boden, welcher Haide trägt, nicht immer aus Haideboden besteht, und keine Pflanzenüberreste enthält, sondern nach Entfernung der Haide weisslich ist.

Die langsame und progressive Anhäufung organisirter Körper, welche den Torf- und Haideboden bilden, zeigt demnach nothwendig eine eigenthümliche Beschaffenheit des Bodens und lässt die Gegenwart eines eigenthümlichen Agens erkennen, welches so kräftig ist, dass ich öfters auf mit Haide bedeckten Holzschlägen, die vier oder fünf Jahre vorher von Schafen beweidet wurden, seit dieser Zeit aber streng vor jeder Abweidung geschützt waren, zwischen den abgetrockneten Blättern und Stengeln der Haide den Dünger der Schafe in beträchtlicher Menge vollkommen unversehrt gefunden habe, während Jedermann weiss, dass dieser Dünger auf jedem andern Boden unter ähnlichen Verhältnissen schon nach einigen Monaten zersetzt und verschwunden sein würde.

Diese kräftigen Agentien, welche zur Bildung des Haide- und Torfbodens Veranlassung gaben, sind die dem Tannin oder der Gerbsäure analogen braunen Säuren, welche zur Erhaltung der organisirten Körper beitragen. Sie finden sich ohne Zweifel im Haideboden gemeinschaftlich mit andern Säuren, deren Thätigkeit dasselbe Resultat, nach Ad. Brogniart und andern Autoren, nämlich die Bildung von Kohlensäure erzielen. Diese braunen Säuren finden sich reichlich in den Galläpfeln, der Eichenrinde, der Rinde verschiedener Harzbäume, der Eller, des Sumachs und vieler anderer Pflanzen, welche wenig oder gar nicht zur Thiernahrung geeignet sind, während keine Spur von ihnen in den Cerealien und andern Nahrungspflanzen gefunden wird. Man kann daher annehmen, dass jene Säuren für die Vegetation dieser Pflanzen nachtheilig sind und dass die

Thierkohle, indem sie ihre Wirkung aufhebt, den neuen oder Haideboden fruchtbar macht. Gewisse in der Thierkohle enthaltene Basen neutralisiren die bitteren oder sauren Stoffe, oder sie verbinden sich mit ihnen.

Die durch die Thierkohle erzeugte Verbindung muss daher ganz besonders die vortrefflichen Wirkungen hervorrufen, welche, wenn jene nicht stattfände, viel geringer sein würde. Wenn die in der Knochenkohle enthaltenen Phosphate die in reichlicher Menge im Haideboden enthaltene Säure neutralisiren, so werden sie selbst durch diese Verbindung in Wasser löslich und zur Assimilation tauglicher gemacht; diese löslich gewordenen Phosphate sind es, welche den Cerealien die grosse Menge der nöthigen Phosphorsäure liefern.

Wenn aber die Säuren im Haideboden fehlen, wenn sie durch beträchtliche Beimengungen von Mergel oder Kalk absorbirt oder wenn sie auf den Theilen der Haide, welche den Hausthieren zum Wege dienen, durch den Koth dieser Thiere allmählich neutralisirt würden, so muss die so kräftige Wirkung der Phosphate, welche sich hauptsächlich bei ihrer schnellen Zersetzung zeigt, allmählich vermindert werden. Dies erklärt natürlich die geringere Güte der Cerealien, welche mit Hülfe von Thierkohle in den Theilen der Haide erhalten werden, welche von den Heerden betreten werden; es erklärt ferner die Unvereinbarkeit mit Mergel und Kalk, welche Chambardel und Gourcy empfohlen haben, ohne den Grund davon anzugeben.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass das bei der Raffinerie zurückbleibende Thierschwarz keine besondere Wirkung auf den alten Boden ausübt, wohl aber auf neuen oder Haideboden.

XCI.

Ueber das Absorptionsvermögen der Kohle und einiger anderer Körper für Farbstoffe u. s. w.

Die Wirksamkeit verschiedener Kohlen hinsichtlich der Entfärbung von rohen Alkaloiden ist von Carl Guthe (Archiv der Pharmacie CXIX, Heft 2, S. 131) untersucht worden. Aus seinen Versuchen geht hervor, dass sich die mit Chlorwasserstoffsäure gereinigte, nicht geglühte, noch feuchte Knochenkohle zur Entfärbung der Alkaloide am geeignetsten zeigt. So bewies sich ein Theil dieser Knochenkohle zur Entfernung der Farbstoffe aus einer rohen Morphinlösung in Alkohol, Essigsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure eben so wirksam als:

4 Theile Kohle aus frischem Blut
5 „ „ „ trocknem Blut
6 „ reine geglühte Knochenkohle
9 „ rohe Knochenkohle
15 „ Weinsteinkohle
28 „ Linden- und Mahagonikohle
32 „ Erlenkohle
40 „ Eschenkohle
42 „ Tannenkohle
44 „ Kastanienkohle
45 „ Flieder- und Apfelbaumkohle
54 „ Buchenkohle
56 „ Birnbaumkohle
60 „ Eichenkohle.

Die Anwendung der gereinigten, nicht geglühten Knochenkohle gewährt noch den andern grossen Vortheil, dass durch sie bei der Entfärbung der Alkaloidsalze das Alkaloid nicht aus der Lösung gefällt wird, während rohe Knochenkohle oder Blutkohle wegen ihres Gehaltes an kohlensaurem Kalk einige Verbindungen der Alkaloide mit gewissen Säuren zerlegt und das Alkaloid fällt. Diese Fällung kann indessen vermieden werden, wenn das Alkaloidsalz in einer Flüssigkeit gelöst ist, in welcher die Verbindung, welche die Kalkerde mit der Säure des Alkaloid-

salzes bilden könnte, unlöslich ist. So wird z. B. die wässrige Lösung des schwefelsauren Alkaloids durch die Knochenkohle zersetzt, nicht aber die weingeistige Lösung.

Guthe bemerkt ferner, dass die Lösungen der Alkaloidsalze in Wasser nur halb so viel Kohle zu ihrer Entfärbung bedürfen, als die Lösungen derselben in Weingeist.

Hinsichtlich der Absorptionsfähigkeit der Kohle hat Ed. Harms (Arch. der Pharm. CXIX, Heft 2, S. 121) vielseitige Versuche angestellt, die theils das hierüber früher schon Bekannte bestätigen, theils neue Thatsachen hinzubringen.

Alkalisalze werden nach ihm nicht absorbirt oder zersetzt, wohl aber sehr viele Erd- und Metallsalze, so Chlorbarium, salpetersaurer, essigsaurer und ätzender Baryt, Kalksalze, Magnesiasalze, und nur in geringer Menge die Thonerdesalze. Die Metallverbindungen scheinen grösstentheils absorbirt, und gewöhnlich unter Metall- oder Metalloxydabscheidung zerlegt zu werden, so z. B. die Sulphate, Chloride, Acetate und Lactate des Eisens, nicht aber das Nitrat desselben, ferner Manganchlorür, schwefelsaures Manganoxydul, Kupferchlorid, schwefelsaures, essigsaures Kupferoxyd (nicht das salpetersaure Kupferoxyd), Wismuthchlorid, schwefelsaures Wismuthoxyd (nicht das salpetersaure Wismuthoxyd), Chlorblei, salpetersaures und essigsaures Bleioxyd, die Salze des Zinns, Zinks, das schwefelsaure Kadmiumoxyd. Absorbirt, nicht aber zersetzt wird das Quecksilberchlorid; die Nitrate des Quecksilbers, des Silbers, das Sulphat und Acetat des Silbers, das Platinchlorid und Chlorgold, Brechweinstein und Antimonchlorid werden zersetzt.

Nach Harms sollen auch Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Borsäure, Benzoësäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Baldriansäure absorbirt werden. Die in den Apotheken vorkommenden Bitterstoffe wurden durch Anwendung von Kohle aus ihren wässrigen Auflösungen durch letztere absorbirt, dagegen gelang diese Absorption bei Anwendung geistiger Auflösungen in der Regel nicht. Hinsichtlich der Absorption der Farbstoffe, Alkaloide, ätherischen Oele wurde im Allgemeinen das früher Bekannte bestätigt.

Die entfärbende Kraft mehrerer anderer Körper ist neuerdings von E. Filhol (*Compt. rend. XXIX, 247*) untersucht

worden. Aus seinen Versuchen gehen folgende Resultate hervor.

Entfärbungsvermögen: dasjenige der mit Chlorwasserstoffsäure gereinigten Thierkohle gleich 100 gesetzt.

	Lakmustinctur.	Indigschwefels. Natron
Kohle	100	100
Reines Eisenoxydhydrat	128,90	1,97
Thonerde	116	9,91
Phosphorsaurer Kalk	109	1,97
Eisen, durch Wasserstoff reducirt	95,33	100
Schwefel, gefällter	26,67	0
Natürliches Mangansuperoxyd	88,90	13,80
Indigo	80,00	13,50
Zinkoxyd	80,00	6,55
Zinnoxyd	70,40	0
Antimonsäure	66,66	1,97
Chromsaures Bleioxyd	70,40	2,92
Bleiglätte	66.66	3,85
Natürliches Schwefelantimon	59,25	0
Schwefelsaures Bleioxyd	50	13,80
Kupferoxyd	26,67	0
Quecksilberchlorür	22,22	0
Schwefelsaurer Baryt, künstlicher	50	0
Schwefelsaures Bleioxyd, künstliches	130	16,67

XCII.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Regenwässer, welche im Winter 1851—1852 auf dem Observatorium von Lyon aufgefangen wurden.

Von

Bineau.

(Compt. rend. XXXIV, 357.)

Die Mittheilung Barral's über die auf dem Observatorium zu Paris aufgefangenen Regenwässer veranlasste mich zu einer

analogen Untersuchung in Lyon. In Gemeinschaft mit Drian machte ich eine Reihe von Beobachtungen über das Ammoniak des Regens und der Atmosphäre.

In dem von einem halben Monat zum andern im Udometer aufgefangenen Regenwasser bestimmte ich sofort den Gehalt an Ammoniak. Ausserdem stellte ich ein etwas Säure enthaltendes Gefäss neben das Udometer um das Ammoniak des Thaues und der kleineren Regen aufzunehmen, von denen die udometrischen Messungen keine Rechenschaft geben können. Andere Versuche wurden gleichzeitig angestellt, um das Ammoniak der Luft, welche in einem unbewohnten, nach drei Winden offenen, und unter der vorigen Station gelegenen Zimmer circulirte, zu bestimmen.

Ich erhielt aus meinen Beobachtungen folgende Resultate:

1. Das Ammoniak des in diesem Winter zu Lyon aufgefangenen Regenwassers und Schneees wurde in grösserer Menge gefunden, als Barral zu Paris im Mittel während eines halben Jahres erhalten hatte. Seine Analysen geben nur 2 bis 3 Milliontheile Ammoniak an, während sich zu Lyon die Menge desselben im Januar und in den ersten vierzehn Tagen des Februars auf 28 bis 31 Milliontel belief; sie betrug in der zweiten Hälfte des Aprils 18 Milliontel.

2. In dem untersuchten Wasser konnte ich keine Spur Salpetersäure entdecken. Die von Barral analysirten Wässer geben hingegen mehr Salpetersäure als Ammoniak.

Diese sonderbaren Differenzen schreibe ich entweder der Jahreszeit zu, welche in den vergangenen Monaten sehr wenig zur Bildung von Salpetersäure durch Electricität geeignet war, oder einer Umwandlung, welche die zur Analyse Barral's aufgehobenen Wässer nach ihrem Falle erlitten.

3. Die kleineren Regen und die für das Udometer unbemerkbaren Wasser zeigen sich an Ammoniak reicher als die reichlicheren Regen; der Regen scheint nach einer trockenen Periode mehr damit beladen zu sein, als im Laufe einer Regenperiode.

4. Die Menge Ammoniak, welche unter gleichen Verhältnissen der Zeit, der absorbirenden Oberfläche und der Ventilation aus der Luft abgegeben wurde, war sehr verschieden zu

Lyon von dem zu Caluire, eines Ortes der Umgegend. Das durch die der Luft ausgesetzte Säure absorbirte Ammoniak betrug ausserhalb Lyon viel weniger als im Obsorvatorium. Die Atmosphäre der Städte wird demnach einen befruchtenden Einfluss auf die Felder der Umgebung äussern.

5. Wenn ich in diesem Falle eine Vergleichung ziehen könnte, so wäre der aus der freien Luft erhaltene Ammoniakgehalt zu Caluire bedeutend geringer als der, welchen Fresenius zu Wiesbaden erhalten hat.

6. Einige glauben, dass der Schnee mehr Ammoniak enthalte als der Regen. Diese Meinung ist jedoch nicht stets zulässig. Denn anstatt der Mengen, welche durch das Udometer in den beiden Hälften des Februars erhalten wurden, lieferte der den 22. Februar gefallene Schnee nur 8 Milliontel Ammoniak zu Lyon und 7 ausser der Stadt. Uebrigens war mehrere Tage zuvor viel Regen gefallen.

XCIII.

Ueber einige Apparate zur Anwendung des Leuchtgases in chemischen Laboratorien.

Von

Fr. L. Sonnenschein in Berlin.

Seit dem letzten Semester habe ich in meinem neuen Laboratorium das Leuchtgas als Erhitzungsmaterial der verschiedenen analytischen Apparate angewandt. Die günstigen Resultate, welche diese bis jetzt bei uns fremde Einrichtung geliefert hat, veranlassen mich um so mehr dieselben zu veröffentlichen, als die in der letzten Zeit so bedeutend schwankenden Spirituspreise es für jedes grössere Laboratorium wünschenswerth machen, ein wohlfeileres Brennmaterial zu benutzen. Nach genauen Versuchen verhalten sich die Kosten des Spiritus bei den jetzigen Preisen zu denen des Leuchtgases bei gleicher Wirkung wie 5 : 2. Wenn dieser Umstand allein schon sehr

zu Gunsten der neuen Einrichtung spricht, so wird dieselbe durch eine grössere Bequemlichkeit noch mehr empfohlen.

Die kleinern Spiritus-Lampen, wie sie bisher gebräuchlich waren, werden durch sogenannte Lochbrenner Tab. I. Fig. I. ersetzt, über welche ein Brenneraufsatz b von Messing mit eisernen Füssen und Henkel gestellt wird, derselbe hat die Gestalt eines abgestumpften Kegels und ist oben mit einem Netz von Messingdraht ähnlich dem bei einer Davy'schen Sicherheits-Lampe gebräuchlichen bedeckt. Nach Oeffnung des an dem Leitungsrohr befindlichen Gashahnes wird das mit atmosphärischer Luft gemengte Gas oberhalb des Drathnetzes angezündet. Hierdurch erhält man eine Flamme, welche nicht nur die einer kleinen Spirituslampe vollständig ersetzt, sondern auch durch Stellung des Hahnes sich viel leichter reguliren lässt, so dass man Tage lang die Temperatur auf einen Grad fixiren kann. Zum Löthrohrblasen befestigt man auf dem Brenner ein zweimal rechtwinklich gebogenes Messingrohr Fig. II, welches entweder in eine der Löthrohrlampe entsprechende Spalte d endet oder das Gas durch eine runde dem Durchmesser der Röhre entsprechende Oeffnung ausströmen lässt.

Statt der Berzelius-Lampen werden 12 und 16 Lochbrenner angewandt. Ersterer hat einen messingenen Brenneraufsatz a. von conischer Gestalt mit eisernen Füssen und Henkel $5^1/_2''$ hoch, unten $3''$ breit mit $1^1/_2''$ Brennfläche, dazu passende Schornsteine von Eisenblech b $4''$ hoch, unten $2^1/_2''$ oben $1^1/_2''$ breit. Die 16 Lochbrenner haben dieselbe Beschaffenheit nur sind die Dimensionen um $^1/_2''$ weiter. Mit Hülfe des letzteren Brenners kann man 20 Grm. trockenes kohlensaures Natron in 6 Minuten schmelzen.

Zur Erzeugung einer noch höhern Temperatur wende ich ein Fig. IV. dargestelltes Gebläse an. A zeigt die obere Ansicht B die Seitenansicht. Dasselbe besteht aus fünf concentrischen dem Daniells-Hahn ähnlichen Röhren, davon stehen die innern a mit einem gemeinschaftlichen Behälter a', die äussern b mit einem ähnlichen b' in Verbindung, welche durch die Scheidewand s getrennt sind, in a' mündet das Rohr c und in b' das Rohr d, c wird vermittelst eines vulkanisirten Cautschuck-Schlauches mit einem Gebläse und d auf ähnliche Weise mit

dem Gasrohr in Verbindung gesetzt. Fig. V. stellt den Apparat im verkleinerten Maassstabe dar.

Wird nun das durch die äussern Röhren b strömende Gas angezündet und durch die innern Röhren a Luft in die Flamme geblasen, so erhält man die vollständigste Weissglühhitze, durch welche kohlensaurer Baryt leicht zusammensintert, ein Gemenge von 1 Grm. Feldspath und der nöthigen Menge kohlensauren Baryts in 15 Minuten vollständig zersetzt wird und ein Gemenge von 3 Grm. Granit mit 15 Grm. kohlensauren Natrons in weniger als 5 Minuten schmilzt. Zu organischen Analysen wird der Apparat Fig. VI. angewandt. Derselbe besteht aus einem 2′ 4″ Zoll langen kupfernen Gasrohr, welches in 3 gleiche Theile getheilt ist; auf der obern Seite ist dasselbe mit kleinen dicht bei einander stehenden Oeffnungen zum Ausströmen des Gases versehen. Dieses Rohr ist in einem Gestell aus starkem Eisenblech a von derselben Länge und $7^1/_2$″ hoch befestigt. Die Seitenwände desselben sind schwach zu einander geneigt und stehen oben $^3/_4$″ von einander, dieser Zwischenraum ist mit einem Messingdrahtnetz bedeckt. Fig. VII. stellt die Ansicht von oben dar a bezeichnet das Drathnetz c c c 3 Hähne, welche die 3 Abtheilungen der Brennröhre von dem gemeinschaftlichen Rohr d absperren. d steht durch e und dem hieran befestigten Cautschuck-Schlauch mit dem Gasrohr in Verbindung. An dem Drathnetz sind 39 Klappen so angebracht, dass sie, wenn sie durch Federn daran gedrückt sind, dasselbe vollständig verschliessen.

Fig. VIII. a zeigt eine Klappe, b das Profil derselben, c die Feder. In Fig. VI. ist die Vorderansicht des ganzen Apparates dargestellt; eine Klappe ist hier geöffnet; bei der Fig. VII. angedeuteten Ansicht von oben sind 3 Klappen d geschlossen. In Fig. IX. ist eine Klappe geschlossen und eine geöffnet. Bei der Anwendung wird das Verbrennungsrohr genau über das Drathnetz so aufgehangen, dass die Klappen beim Oeffnen dasselbe nicht berühren. Die Klappen sind zuerst geschlossen und fest aufgedrückt. Diejenige Abtheilung, welche zuerst erhitzt werden soll wird durch Oeffnung des Hahnes c mit dem Zuströmungsrohr in Verbindung gesetzt und zwar so, dass nach dem Oeffnen der ersten Klappe eine geringe Flamme entsteht; allmählich lässt man mehr Gas zuströmen und schreitet durch

weiteres Oeffnen der Klappen mit dem Erhitzen des Verbrennungsrohres fort bis zuletzt alle Hähne vollständig geöffnet sind und die Verbrennung vollendet ist*).

XCIV.
Ueber kohlensaure Metalloxyde und ihre Verbindungen mit den kohlensauren Alkalien.

Von

H. Sainte-Claire Deville.

(*Compt. rend. XXXIV*, 330.)

(*Zweite Abhandlung***). *Auszug.*)

Man hat stets mit Recht den physikalischen Verhältnissen, unter welchen chemische Reactionen Statt finden, einen grossen Einfluss auf die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Endprodukte zugeschrieben, welche aus Salzmischungen entstehen. Werden die Umstände bei ihrer Bereitung auf verschiedene Weisen verändert, so können neue Doppelcarbonate erhalten werden, welche nach ihrer Farbe, ihren Krystallformen, ihrer einfachen Zusammensetzung sich den bestcharakterisirten Verbindungen anschliessen. Sie entstehen oft bei den analytischen Arbeiten, bei der Darstellung von Präparaten, ohne dass wir es vermuthen.

Gewöhnlich werden die Doppelsalze durch Vermischen zweier gelöster Salze erzeugt. Die Verbindung geschieht langsam aber vollständig durch die Vereinigung des kohlensauren Alkali's mit dem gebildeten, unlöslichen Niederschlage. Der amorphe Körper verwandelt sich allmählich in Krystalle, welche oft hinreichende Dimensionen erlangen, um gemessen zu werden. Ich habe bereits den eigenthümlichen und constanten Unterschied gezeigt, welcher zwischen den Reactionen des kohlensauren Natrons und denen des kohlensauren Kali's Statt findet.

*) Die meisten der Apparate sind von Hrn. **Elsner** Zimmerstrasse 78 in Berlin angefertigt worden.

**) S. d. J. LIV, 249.

Ueberall wo doppeltkohlensaures Kali oder Natron auf die durch sie hervorgebrachten Niederschläge von Metalloxyden einwirken kann, bildet sich im ersten Falle ein Doppelcarbonat, im zweiten Falle ein einfaches kohlensaures Metalloxyd. Unter diesen letzteren Verhältnissen gelang mir die Erzeugung neutraler und hydratischer kohlensaurer Metalloxyde durch die Metalloxyde, welche solche zu liefern vermögen, wie die Oxyde von Zink, Kobalt und Nickel. Letztere werden in Krystallen von sehr merkwürdiger Form und Farbe erhalten*). Das Zinnoxydul, welches noch nie mit Kohlensäure hat verbunden werden können, gab mir mittelst des doppeltkohlensauren Natrons ein krystallisirtes Carbonat, welches 1 Aequivalent Kohlensäure auf 2 Aequivalente Zinnoxydul enthielt.

Bei Anwendung von doppeltkohlensaurem Kali wird stets eine wasserhaltige Doppel-Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung sehr einfach ist. Das Ammoniak verhält sich auf gleiche Weise wie das Kali unter den nämlichen Verhältnissen und die erzeugten Verbindungen entsprechen mit wenigen Ausnahmen**) einem Kalisalz der nämlichen Formel. Ich begnüge mich, die Zusammensetzung dieser ammoniakalischen Salze anzuführen, weil man daraus fast stets die analoge Kaliverbindung ableiten kann.

Magnesia.

$C_2O_4, NH_4O, 2(MgO\ CO_2), 12HO$

$C_2O_4, NH_4O, 2(MgO\ CO_2), 9HO$

$CO_2, NH_4O, MgO\ CO_2, 4HO$***)

Kobalt.

$C_2O_4, NH_4O, 2(CoO\ CO_2), 12HO$

$C_2O_4, NH_4O, 2(CoO\ CO_2), 9HO$

$CO_2, NH_4O, CoO\ CO_2, 4HO$

Nickel.

$C_2O_4, NH_4O, 2(NiO\ CO_2), 9HO$

Zinn.

$C_2O_4, NH_4O, CO_2, 2SnO, 3HO.$

*) In Amerika hat man eines von diesen beiden Carbonaten natürlich gefunden. Es wäre interessant, die Form und die Zusammensetzung mit den künstlichen Produkten (z. B. $CoO, CO_2, 6HO$) vergleichen zu können.

**) Das doppeltkohlensaure Ammoniak wirkt auf Nickel und Zink wie doppeltkohlensaures Natron.

***) Dieses Salz ist von Favre dargestellt worden.

Die Kupfer- und Zinksalze bilden mit dem Ammoniak Verbindungen ganz verschiedener Art und bieten keine Analogie dar.

Die Verschiedenheiten zwischen den Reactionen der Carbonate des Kali und Natron erinnern daran, dass das doppeltkohlensaure Natron in den Mineralwässern vorkommt, ferner, dass de Senarmont letzteres bei seinen schönen Versuchen angewandt hat. Die Natur liefert nur einfache Carbonate, ebenso wie de Senarmont nur diese erzeugte. Es wäre interessant, doppeltkohlensaures Kali und Metallauflösungen bei hohem Druck und erhöhter Temperatur zusammen zu bringen und die Resultate mit denen zu vergleichen, welche de Senarmont bei Anwendung des doppeltkohlensauren Natrons erhielt.

Die Metallsesquioxyde verhalten sich gegen die alkalischen Carbonate nicht mit derselben Einfachheit wie die Oxyde mit 1 Aequivalent Sauerstoff. Das Studium der Doppelcarbonate mit Sesquioxyden wird der Gegenstand einer dritten Abhandlung sein.

XCV.

Ueber eine neue Säure aus der Mutterlauge des Knallquecksilbers.

Von

S. Cloez.

(Compt. rend. XXXIV, 364.)

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol und salpetersaures Quecksilberoxyd zur Bildung der Fulminate erzeugen sich gleichzeitig eine grosse Menge neutraler oder saurer Körper, welche in der Mutterlauge oder den flüchtigen Produkten enthalten sind. Die sauren Mutterlaugen haben für den Fabrikanten keinen Werth; um einige der darin enthaltenen Körper benutzen zu können, untersuchte ich sie und entdeckte dabei eine neue Säure.

Zur Abscheidung dieser Säure wird die Mutterlauge mit Kreide gesättigt; die Auflösung wird zur Entfernung des überschüssigen Kalkes abfiltrirt, und die Flüssigkeit im Wasserbade der Destillation unterworfen. Das destillirte Produkt enthält

Aldehyd und Salpeter-, Ameisen- und Essigäther; in der Retorte bleibt eine schwarze, syrupartige, nach Caramel riechende Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit hat eine sehr complicirte Zusammensetzung; es findet sich in ihr das Kalksalz der Salpetersäure, Ameisensäure, einer geringen Menge Essigsäure und ausserdem einer gewissen Menge der neuen Säure. Wird diese Flüssigkeit der freiwilligen Verdampfung überlassen, so erhält man eine aus den Kalksalzen gebildete krystallinische Masse; nur der salpetersaure Kalk bleibt in Lösung. Dieses Salz wird durch Abgiessen und Abwaschen der krystallinischen Masse mit Alkohol von 36° entfernt. Zur Abscheidung der Ameisensäure und der Essigsäure werden die Krystalle in Wasser gelöst, die Flüssigkeit zur Entfernung des Kalkes mit Oxalsäure versetzt, und das Filtrat der Destillation unterworfen, wobei Ameisensäure und Essigsäure übergehen. In der Retorte bleibt eine syrupartige, bräunliche, stark saure Flüssigkeit, welche durch mit Chlorwasserstoffsäure gereinigte Thierkohle entfärbt werden kann. Durch Binden der Säure an Kalk erhält man ein weisses Salz, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein erhalten wird.

Das reine Salz gleicht im Augenblick, wo es sich aus der wässrigen Auflösung ausscheidet, dem milchsauren Kalk; es stellt wie dieser letztere kleine, sehr leichte, aneinander gehäufte Warzen dar, unterscheidet sich aber leicht durch seine vollkommene Unlöslichkeit in kochendem Alkohol.

Wird die Auflösung des ganz reinen Kalksalzes mit Oxalsäure behandelt, so erhält man eine farblose Säure, welche im Wasserbade und zuletzt in der Leere über Schwefelsäure von 66° concentrirt wird.

Diese Säure ist im concentrirtesten Zustande eine syrupartige, der Milchsäure ähnliche Flüssigkeit. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel

$$C_4H_4O_6 = C_4H_3O_5, HO$$

ausgedrückt, sie ist demnach der Milchsäure $C_6H_6O_6 = C_6H_5O_5$, HO homolog. Ich schlage vor, sie deswegen mit dem Namen *Homolactinsäure* zu belegen. Die Reihe dieser Säuren wird, wenn sie ausgedehnt und vervollständigt wird, durch die allgemeine Formel

$$C_2n\ H_2n\ O_6 = C_2n\ H_2n - _1\ O_5, HO$$

ausgedrückt werden können.

Die Homolactinsäure ist eine syrupartige, farblose und geruchlose Flüssigkeit; ihr spec. Gewicht bei 13° ist 1,197. Sie zieht begierig Wasser an; Alkohol und Aether lösen sie vollkommen, wodurch sie von den fremden Körpern, welche diese Flüssigkeiten nicht lösen, befreit werden kann. Ihr Geschmack ist rein sauer; sie coagulirt die Milch; löst Eisen und Zink unter Entwickelung von Wasserstoff. In einer Röhre eingeschlossen oder in einer Retorte einer 200° übersteigenden Temperatur ausgesetzt, zersetzt sie sich unter Bildung weisser Dämpfe, welche sich zu einem weissen festen Körper condensiren, den ich jedoch nicht in hinreichender Menge erhalten konnte, um seine Zusammensetzung zu ermitteln; in der Röhre bleibt ein kohliger Rückstand.

Die Homolactinsäure bildet mit den meisten Basen Salze; das homolactinsaure Silberoxyd krystallisirt in langen dünnen Platten, welche farblos und in kaltem Wasser wenig löslich sind. Dieses Salz ist wasserfrei, seine Zusammensetzung wird durch die Formel

$$C_4H_3O_5, AgO$$

ausgedrückt.

Meine Untersuchungen über die Homolactinsäure sind noch nicht beendet; ich muss noch mehrere Versuche über eine neue stickstoffhaltige Säure anstellen, welche die erstere begleitet, um die Darstellungsmethode aufzufinden.

Nachschrift der Red.

Die hier beschriebene Säure scheint nach den angegebenen Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung identisch zu sein mit der von Socoloff und Strecker*) beschriebenen Glycolsäure, einem Zersetzungsproducte der Hippursäure. Nur das Verhalten des Silbersalzes der Homolactinsäure stimmt nicht mit dem überein, was Socoloff und Strecker darüber anführen, die kein krystallisirtes Silbersalz erhalten konnten. Eine Notiz über die Arbeit von Socoloff und Strecker folgt in einem der nächsten Hefte d. J.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Octbr. 51.

XCVI.

Mineralanalysen.

Von

C. Rammelsberg.

1) Apatit. Das von Breithaupt *Pseudo-Apatit* genannte Mineral, welches schon früher von O. L. Erdmann *) für Apatit erkannt wurde, ist nach Rammelsberg ein durch Zersetzung angegriffener Apatit. Er braust schwach mit Säure, und aus seiner Lösung in Säuren wird durch Ammoniak nicht aller Kalk gefällt. Er besteht aus

Phosphorsäure	40,30	Fluor nicht bestimmt.
Kalkerde	48,38	Chlor nur in unwägbaren Spuren.
Kalkerde	5,40	
Magnesia	0,14	
Eisenoxyd	1,78	
Kohlensäure (Verlust)	4,00	

2) Augit. Ein stark zinkhaltiges Mineral unter dem Namen *Rhodonit* oder *Fowlerit* aus N. Jersey in derben röthlichen Stücken, davon Hermann schon eine Analyse gemacht hat**), besteht nach Rammelsberg in 100 Theilen aus

		Sauerstoffgehalt.
Kieselsäure	46,70	24,25
Manganoxydul	31,20	7,017
Eisenoxydul	8,35	1,85
Zinkoxyd	5,10	1,007
Kalkerde	6,30	1,8
Magnesia	2,81	1,104
Wasser	0,28	
	100,74	

3) Arseniknickel. Eine derbe Varietät von Allemont mit dem spec. Gew. = 6,411 enthielt nach R. in 100 Theilen

Schwefel	2,29
Arsenik	71,11
Nickel	18,71
Eisen	6,82

*) S. d. J. 5, 471.

**) S. d. J. XLVII, 5.

4) Dolerit. Heusser hat in R.'s Laboratorium einen Dolerit vom Meissner untersucht (mittelst Flussspathsäure und kohlensauren Natrons) und fand darin

		Sauerstoff.
Kieselsäure	48,00	24,94
Thonerde	16,28	7,60
Eisenoxydul	15,55	3,45
Kalkerde	9,50	2,70
Magnesia	3,85	1,51
Natron	2,01	0,85
Kali	2,01	
Wasser und Verlust	2,80	

Nach Abzug von Labrador

			Sauerstoff.	
$\dddot{Si}$	25,02		13,00	
$\dddot{\overline{Al}}$	13,92		6,5	
$\dot{Ca}$	4,64	1,32		$\dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{\overline{Al}}\,\dddot{Si}$
$\dot{Na}$	2,01	0,85	2,17	
$\dot{K}$	2,01			

bleibt Augit übrig

$\dddot{Si}$	22,98	11,94	13,04	
$\dddot{\overline{Al}}$	2,36	1,10		
$\dot{Fe}$	15,55	3,45		$\dot{R}_3\,\dddot{Si}_2$
$\dot{Ca}$	4,86	1,38	6,34	
$\dot{Mg}$	3,85	1,51		

Der Dolerit vom Meissner, welchen Bergemann*) untersucht hat, war theilweis zersetzt, denn er enthielt über 4 p. C. Kohlensäure.

5) Granat. Eine derbe, röthliche durchsichtige Varietät von Hadden in Connecticut mit einem spec. Gewicht = 4,273 besteht nach R. in 100 Theilen aus

			Sauerstoff.
Kieselsäure	36,16		18,79
Thonerde	19,76		9,23
Eisenoxydul	11,10	2,46	
Manganoxydul	32,18	7,21	9,12
Kalkerde	0,58	0,16	
Magnesia	0,22	0,09	

*) Karsten und Dechen Archiv XXI, 3.

6) Kieselkupfer. Die von R. untersuchte Varietät, mit Quarz verwachsen, war vom oberen See (V. St.). Sie enthielt in 100 Th.

		Sauerstoff.		
Kieselsäure	32,55		16,91	$\dot{C}u_3 \dddot{Si}_2 + 6\dot{H}$. Ebenso sind die Varietäten von Sommerville, N. Jersey, Bogoslawsk am Ural u. Strömsheien i. Säterdalan i. Norwegen zusammeng.
Kupferoxyd	42,32	8,53	9,45	
Eisenoxydul	1,63*)			
Kalkerde	1,76	0,5		
Magnesia	1,06	0,42		
Wasser	20,68		18,31	

Eine ähnliche Varietät aus Chili fand Kittredge zusammengesetzt aus

		Sauerstoff.		
Kieselsäure	40,09		20,83	$\dot{C}u\,\dddot{Si} + 3\dot{H}$
Kupferoxyd	27,97	5,64	7,45	
Eisenoxydul	4,94	1,09		
Kalkerde	1,49	0,42		
Magnesia	0,78	0,30		
Wasser	24,73		21,98	

7) Schorlamit. Für dieses mit dem Brookit auftretende Mineral hatte R. früher die Formel $2\dot{R}_3 \dddot{Si}_2 + 3\dot{R}_2 \ddot{Ti}$ gegeben**). Später berechnete Whitney aus den Analysen Crossley's***) von dem Mineral (von 3,807 spec. Gew.) die Formel $(\dot{C}a_3 \dddot{Si} + \ddot{F}e \dddot{Si}) + \dot{C}a \ddot{Ti}_2$, worin alles Eisen als Oxyd betrachtet ist. Jetzt hat R. von Neuem das Mineral durch Flusssäure zerlegt und in einer besondern Probe durch Schmelzen mit Boraxglas und mit Hülfe von Goldchlorid das Eisenoxydul vom Eisenoxyd getrennt. Das Mineral hatte 3,827 spec. Gew. und bestand aus

			Sauerst.	Crossleys	Analys.	
Kieselsäure	25,24		13,11	25,66	26,36	27,89 (enth. Ti.)
Titansäure	22,34		8,87	22,10	21,56	20,43
Eisenoxyd	20,11		6,03	21,58	22,00	21,90
Eisenoxydul	1,57	0,35	9,25	—	—	—
Kalkerde	29,38	8,36		29,78	30,72	30,05
Magnesia	1,36	0,54		—	1,25	—

Darnach ist die von Whitney gegebene Formel richtig. Man kann sie aber auch in $2\dot{R}_2 \dddot{Si} + \ddot{F}e \ddot{Ti}_2$ umändern.

---

*) Eisenoxyd und Thonerde.

**) Pogg. Ann. LXXVII, 123.

***) Dana Syst. of. miner. 3. edit. 394, 692.

XCVII.
Ueber eine Legirung des Kalium mit dem Natrium.

Von
Prof. Dr. *Rud. Wagner.*

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron nach gleichen Aequivalenten leichter schmilzt, als jedes der kohlensauren Alkalien für sich. Der Grund dieser Erscheinung ist nicht bekannt. Da man aber weiss, dass bei Legirungen der Schmelzpunkt weit unter dem Schmelzpunkt der einzelnen Bestandtheile liegt, so lag es in dem vorliegenden Falle nahe, den Grund der Leichtschmelzbarkeit des Gemenges der kohlensauren Alkalien dem Vorhandensein einer leichtflüssigen Legirung des Kaliums mit dem Natrium zuzuschreiben. Wir wissen über die Constitution des Salzes nichts positives; das nachstehende Factum zeigt deutlich, dass das erwähnte Gemenge der kohlensauren Alkalien, wenn ich mich so ausdrücken darf, als die Kohlensäureverbindung einer oxydirten Legirung von Kalium mit Natrium betrachtet werden kann.

Wenn man zu 4 Gewichtstheilen Kalium (das bekanntlich bei 58° schmilzt) ungefähr 2,5 Gewichtstheile Natrium (bei 90° schmelzend) bringt und beide Körper unter Steinöl erhitzt, so erhält man bei der Temperatur des Siedepunktes des Steinöls eine Legirung von der Consistenz und dem Ansehen flüssigen Quecksilbers, deren Erstarrungspunkt ungefähr bei 8° liegt, so dass dieselbe demnach bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Bei 8° wird die Legirung breiartig, bei niederer Temperatur vollkommen fest, sogleich aber wieder flüssig, sobald man das Glas, in welchem man den Versuch anstellt, aus dem Frostgemisch entfernt. Die angegebene Temperatur des Erstarrungsproductes der Legirung ist selbstverständlich nur eine approximative Angabe.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch der Siedepunkt der Legirung von Kalium und Natrium niedriger ist, als der eines jeden der Bestandtheile; es möchte daher zu versuchen sein, direct eine Legirung des Kaliums mit dem Natrium durch Reduction aus dem weinsauren Kali-Natron ($KO, NaO, C_8H_4O_{10}$) darzustellen.

XCVIII.
Ueber das Rubian und seine Zersetzungsproducte.

Von

Ed. Schunck.

Erster Theil.

(Phil. Magaz. fourth ser. Nr. 17, 213.)

In einer früheren Abhandlung*) zeigte ich, dass das Rubian das bittere Princip der Krappwurzel sei, und dass es, wiewohl selbst kein Farbstoff, unter gewissen Verhältnissen zur Bildung von Farbstoffen Veranlassung gebe. In dieser Abhandlung werde ich ausführlicher als früher über das Rubian und seine Zersetzungsproducte sprechen.

Da ich das Rubian zu dieser Untersuchung in grösserer Menge darstellen musste, war es nöthig eine andere Methode aufzufinden, als die der Fällung mit Schwefelsäure, welche ich früher beschrieb, da das Rubian von der Schwefelsäure nicht in vollkommen reinem Zustande gefällt und ausserdem leicht durch einen Ueberschuss von Säure zersetzt wird. Durch Metallsalze wird es nicht gefällt mit Ausnahme des basisch-essigsauren Bleioxyds, welches aber wegen der gleichzeitigen Fällung anderer im Krappauszug enthaltener Substanzen nicht anwendbar ist. Durch Alkalien und alkalische Erden wird es zersetzt. Auch doppeltkohlensaurer Kalk bewirkt unter Mitwirkung des Sauerstoffes der Atmosphäre eine Zersetzung. Diese Substanzen müssen demnach bei seiner Darstellung beseitigt werden. Ausser seiner leichten Zersetzbarkeit tritt noch ein anderer Umstand hinzu, welcher grosse Schwierigkeiten bei der Darstellung von reinem Rubian darbietet. Bekanntlich giebt eine Substanz des Krappes in wässriger Lösung mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure gekocht, zur Bildung eines dunkelgrünen Pulvers Veranlassung. Diese Substanz, welche keinen bittern Geschmack und keine characteristische Eigenschaft, als die eben

*) D. J. XLV, 286 u. XLVIII, 299.

erwähnte, besitzt, habe ich Xanthin genannt. Das Xanthin der meisten Chemiker ist indessen ein Gemisch von Rubian mit dieser Substanz, und besitzt demnach den bittern Geschmack des ersteren und zeigt das characteristische Verhalten der letztern gegen Säuren. Um Verwechselung zu vermeiden, werde ich die Substanz, welche mit Säuren das grüne Pulver bildet, *Chlorogenin* nennen. Diese beiden Substanzen, wiewohl von verschiedener Natur, verhalten sich gegen einige Reagentien ähnlich. Wenn z. B. basisch-essigsaures Bleioxyd zu einem wässrigen Krappauszuge hinzugefügt wird, um nach der von Higgin*) etwas abgeänderten Methode von Berzelius Xanthin darzustellen, so bildet sich ein rother Niederschlag, welcher nach dem Waschen und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure, eine Rubian enthaltende Lösung giebt; die Gegenwart von Chlorogenin lässt sich jedoch noch beim Kochen mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure an der dunkelgrünen Fällung erkennen. Es folgt daraus, dass, obwohl das Chlorogenin nicht durch basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt wird, es dennoch zum Theil bei Anwesenheit von Rubian mit niedergerissen wird.

Nach vielen Versuchen gelang es mir endlich, zufolge der characteristischen Eigenschaft des Rubians von porösen oder feinzertheilten Körpern absorbirt zu werden, jenes rein darzustellen. Wenn zu einem wässrigen Krappauszuge Zinnchlorür gefügt wird, so schlägt sich ein hell purpurner Lack zu Boden In der Flüssigkeit bleibt das Rubian mit seiner gelben Farbe und dem bittern Geschmack gelöst. Wird durch die abfiltrirte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet, und ist ein hinlänglicher Ueberschuss von Zinn in Lösung, so schlägt das sich bildende Schwefelzinn alles Rubian mit nieder, und die Flüssigkeit verliert den bittern Geschmack und grösstentheils ihre gelbe Farbe. Das ganze Chlorogenin bleibt in Lösung und kann durch Säuren leicht entdeckt werden. Wird das abfiltrirte Schwefelzinn nachdem es mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen ist, bis das Filtrat mit Säuren gekocht keine grüne Färbung mehr zeigt, mit kochendem Alkohol behandelt, so wird eine gelbe Lösung erhalten, welche beim Verdampfen reines Rubian giebt,

*) D. J. XLII, 1.

in der Form einer dunkelgelben, spröden Substanz. Dasselbe wird durch Schwefelblei erreicht. Wenn Bleizucker zu Krappauszug gesetzt wird, so fällt ein dunkelrothbrauner Niederschlag; die Flüssigkeit enthält das Rubian, welches durch die tiefgelbe Farbe und den bittern Geschmack erkannt wird. Schwefelwasserstoff schlägt mit dem Blei auch den grössten Theil des Rubians nieder, was durch siedenden Alkohol wieder ausgezogen wird. Dass diese Wirkung der Sulphurete auf Rubian sehr viel von ihrem fein zertheilten Zustande abhängt und dass sie demnach hauptsächlich mechanischer und nicht chemischer Natur ist, beweist die Thatsache, dass die schon einige Zeit vorher bereiteten Sulphurete des Zinns und Kupfers, zum Krappextract gesetzt, viel weniger Rubian fällen, als wenn sie in dem Extract selbst erst bereitet werden, in welchem Falle sie feiner in der Flüssigkeit vertheilt sind, als wenn die Theilchen Zeit hatten an einander anzuhaften. Dass sie sich indessen mit einem Theile Rubian verbinden, geht daraus hervor, dass das Färbungsvermögen eines Krappextractes durch vorher gefälltes Schwefelzinn oder Blei sehr vermindert wird. Das Schwefelzinn ist von beiden Sulphureten wegen seiner feineren Vertheilung das kräftigere Absorptionsmittel des Rubians. Wenn aequivalente Mengen von Zinnchlorür und Bleizucker zu gleichen Massen von Krappextract gesetzt werden, so absorbirt das Schwefelzinn zweimal mehr Rubian als das Schwefelblei. Schwefelkupfer wirkt verschieden. Wenn schwefelsaures Kupferoxyd zu dem Krappextract gefügt wird, so erzeugt sich wie bei den meisten Metallsalzen ein Niederschlag. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die filtrirte Flüssigkeit, wird letztere dunkelbraun, aber es fällt kein Schwefelkupfer nieder.

Diese Flächenanziehung fein vertheilter Körper für Rubian besitzen nicht allein die Schwefelmetalle. Thierkohle, welche die grösste Porosität und in einen Volumen eine grössere Oberfläche als andere Körper hat, zeigt mehr Attraction zum Rubian als Schwefelzinn. Eine geringe Menge Thierkohle genügt um einem wässrigen Extract seinen bitteren Geschmack und sein Färbungsvermögen zu entziehen. Russ wirkt auf dieselbe Weise aber weniger kräftig. Holzkohle besitzt indessen kein Absorptionsvermögen für Rubian. Alle diese Substanzen absorbiren das Rubian allein und lassen die anderen im Extract enthaltenen

Substanzen wie Zucker, Chlorogenin und Pectin zurück. Die Trennung des Rubians aus seiner Verbindung mittelst kochenden Alkohols giebt ein leichtes Mittel, dasselbe im reinen Zustande zu erhalten. Von allen Substanzen eignet sich in dieser Hinsicht die Thierkohle am besten. Bei Anwendung von Schwefelzinn, welches unter allen übrigen Körpern am wirksamsten ist, wird viel Zeit zum Filtriren und Auswaschen verbraucht. Ausserdem wurde das im Grossen bereitete Rubian beim Verdampfen der alkoholischen Lösung zum grossen Theil zersetzt, eben so als wenn es Säure enthielte; auch bei der Behandlung mit kohlensaurem Kalk, um eine schon vorhandene freie Säure zu sättigen, und durch Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure, wurde eine zerfliessliche Masse erhalten, welche, wie spätere Versuche zeigten, nicht als reines Rubian angesehen werden kann. Nach vielen Versuchen wandte ich folgende Darstellungsmethode an, welche alle übrigen an Leichtigkeit und Sicherheit in der Ausführung übertrifft.

Ein Pfund Krapp (Avignon Krapp, genannt Rosa) wird auf einem ausgespannten Seihetuche mit vier Quart siedendem Wasser übergossen. Kaltes Wasser ist wegen leicht eintretender Gährung zu vermeiden. Die ablaufende dunkelbraune Flüssigkeit wird noch heiss mit 1 Unze Knochenkohle versetzt. Würde diess Verhältniss von Kohle überschritten, z. B. $1\frac{1}{2}$ Unze genommen, so könnte sicher alles Rubian aus der Lösung entfernt werden; allein bei der Behandlung mit Alkohol würde nur sehr wenig Rubian gelöst werden, da es scheint als ob der Alkohol nur zum Theil die Attraction der Thierkohle zum Rubian überwindet. Bei Anwendung des ersten Verhältnisses behält die Lösung noch einen bittern Geschmack, ein Zeichen, dass das Rubian noch im Ueberschuss vorhanden ist. Die gut mit der Kohle geschüttelte Flüssigkeit wird absetzen gelassen, und die noch braune Lösung abgegossen. Die Kohle wird auf dem Filter bis zur Entfernung des Chlorogenins ausgewaschen. Diese Operationen erfordern nur kurze Zeit, da sich Kohle gut auswaschen lässt. Die Kohle wird so lange mit siedendem Alkohol ausgezogen, als dieser noch gelb gefärbt abläuft. Das durch Verdampfen des Alkohols erhaltene Rubian ist indessen unrein, es enthält eine beträchtliche Menge Chlorogenin, ungeachtet die Kohle gut mit Wasser ausgewaschen wurde; es bildet

sich folglich beim Kochen mit Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure ein grünes Pulver. Es absorbirt also die Kohle ausser dem Rubian noch Chlorogenin, was sich durch kaltes Wasser nicht auswaschen lässt. Wird aber die einmal mit kochendem Alkohol behandelte Kohle nochmals zur Abscheidung des Rubians angewandt, so nimmt es nur dieses auf und nur noch Spuren von Chlorogenin. Bei dreimaliger Anwendung derselben Kohle wird aber sicher keine Spur von Chlorogenin absorbirt. Die Attraction der Kohle zum Rubian wird durch das Ausziehen mit Alkohol nicht vermindert, eher vermehrt; die einmal gebrauchte Kohle darf aber nicht geglüht werden um die organische Substanz zu zerstören, da sie sonst wie bei ihrer ersten Anwendung Chlorogenin fällen würde. Nur die alkoholische Lösung des Rubians, welche mit Säuren kein Chlorogenin anzeigt, enthält jenes rein. Der Alkohol wird alsdann abdestillirt und der Rückstand verdampft. Beim Verdampfen scheidet sich eine dunkelbraune flockige Substanz ab, welche durch Filtriren entfernt wird. Die Auflösung enthält ausser dem Rubian noch eine andere Substanz in kleiner Menge, welche ein Zersetzungsproduct des Rubians selbst ist, und wahrscheinlich beim Trocknen des Krapps in zu grosser Hitze gebildet wird. Diese Substanz kann auf zweierlei Weise entfernt werden. Die erste besteht darin, eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd zuzusetzen, welches einen dunkelrothbraunen Niederschlag giebt. Dieser wird durch Filtriren beseitigt, und das Rubian durch basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt. Der hellrothe Lack, wird zur Entfernung alles überschüssigen Bleisalzes mit Alkohol gewaschen und dann entweder mit Schwefelwasserstoff oder besser mit Schwefelsäure zersetzt; der Ueberschuss der letztern wird durch kohlensaures Bleioxyd entfernt. Die andere Methode lässt sich schneller ausführen und besteht im Zusetzen von Schwefelsäure zur kalten, vom grössten Theile des Alkohols befreiten Lösung. Die Schwefelsäure zersetzt vollkommen die fremde Substanz, wenn eine hinreichende Menge angewandt wird, und verwandelt sie in eine Substanz, welche die Lösung milchig macht, und dann in braunen harzartigen Tropfen niederfällt. Die Schwefelsäure wird mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt, die filtrirte Lösung ist gelb und hinterlässt nach dem Verdampfen nur reines Rubian. In beiden Fällen ist es nöthig kohlensaures Bleioxyd und nicht kohlensau-

ren Baryt zur Neutralisation der Schwefelsäure anzuwenden; denn beim Gebrauch des kohlensauren Baryts bildet sich etwas doppelt kohlensaurer Baryt, welcher eine Zersetzung des Rubians veranlasst. Beim Verdampfen der Rubianlösung muss vorzüglich gegen Ende starke Hitze vermieden werden. Die gewöhnliche Hitze des Sandbades ist hinreichend einen grossen Theil von Rubian zu zersetzen. Es ist demnach gegen Ende der Operation das Wasserbad oder ein anderer warmer Ort anzuwenden. Der Zutritt der Luft schadet nicht, da das Rubian nur dadurch zersetzt wird, wenn andere Körper zugegen sind. Aus einem Centner Krapp erhielt ich ohngefähr 1000 Grm. Rubian.

Eigenschaften des Rubians. Das auf obige Weise bereitete Rubian ist hart, trocken, zerbrechlich, glänzend, vollkommen unkrystallinisch, im Ansehen ähnlich dem Gummi oder getrocknetem Firniss. Es ist nicht zerfliesslich wie das Xanthin. In dünnen Lagen ist es vollkommen durchsichtig und von einer schön dunkelgelben Farbe. In starken Massen erscheint es dunkelbraun. Es ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, mehr in ersterem als in letzterem, aber unlöslich in Aether, welcher es aus der alkoholischen Lösung in braunen Tropfen niederschlägt. Seine Lösungen haben einen intensiv bittern Geschmack. In reinem Zustande giebt seine wässerige Lösung weder mit Mineral- und organischen Säuren, noch mit den Salzen der Alkalien und der alkalischen Erden Niederschläge. Essigsaure Thonerde, Alaun, essigsaures Eisenoxydul und Oxyd, essigsaures Zinkoxyd, neutrales und basisch-essigsaures Kupferoxyd, essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd, Zinnchlorid, salpetersaures Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid und Chlorgold erzeugen in einer wässerigen Lösung von reinem Rubian keinen Niederschlag, noch findet irgend eine Reaction statt, mit Ausnahme der dunkleren Färbung der Lösung, welche durch einige Salze verursacht wird. Wenn das Rubian unrein ist, was stets der Fall ist, wenn unvorsichtig verdampft wurde, so wird seine Lösung, mit mineralischen und organischen Säuren, oder mit den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden vermischt, milchig und es schlagen sich dunkelbraune harzartige Tropfen mit gelben Flocken gemengt nieder. Diese Tropfen sind bei Anwendung der Salze, nur in diesen unlöslich, während sie sich in reinem Wasser lösen; bei Anwendung von Säuren sind sie,

wiewohl den vorigen im Ansehen ähnlich, ein Zersetzungsproduct derselben, und lösen sich nicht in reinem Wasser. Bleizucker giebt in einer Lösung von unreinem Rubian einen dunkelrothbraunen Niederschlag. Auch die meisten Metallsalze geben Niederschläge, welche entweder aus der das Rubian begleitenden Substanz oder aus einer Verbindung derselben mit den angewandten Metalloxyden bestehen. Ich werde auf diese Reactionen zurückkommen, wenn ich über die Einwirkung der Hitze auf Rubian handeln werde. Basisch-essigsaures Bleioxyd giebt in einer Auflösung von reinem Rubian, einen reichlichen hellrothen Niederschlag, während die Lösung farblos wird. Das ist die einzige bestimmte Verbindung des Rubians mit einer Base, welche ich darstellen konnte. Concentrirte Schwefelsäure löst das Rubian mit blutrother Farbe; beim Kochen wird die Lösung schwarz und entwickelt reichliche schwefligsaure Dämpfe; Wasser fällt alsdann eine schwarze kohlige Masse. Wenn Schwefelsäure mit einer wässerigen Lösung von Rubian gekocht wird, so wird die Lösung beim Verdünnen opalisirend und scheidet beim Erkalten hellgelbe Flocken aus. War die Lösung concentrirt, so wird die Flüssigkeit beim Abkühlen dick. Wenn diese Flocken die geringste grüne Färbung zeigen, so ist Chlorogenin zugegen. Chlorwasserstoffsäure wirkt genau eben so. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf gelöstes Rubian ein; beim Kochen aber findet eine Entwickelung von salpetriger Säure statt; die Flüssigkeit wird hellgelb und enthält Alizarinsäure, welche Gerhardt und Laurent mit der Naphtalinsäure identisch halten. Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure wirken selbst beim Kochen nicht auf die Lösung ein. Wird ein Strom Chlorgas durch eine wässerige Lösung von Rubian geleitet, so wird sie sogleich milchig und scheidet ein gelbes Pulver ab, in welches bei fortgesetztem Einleiten das ganze Rubian verwandelt wird. Aetznatron verändert die gelbe Farbe der Lösung in eine blutrothe; durch Neutralisation mit einer Säure wird die gelbe Farbe wieder hergestellt. Beim Kochen mit Aetznatron wird die Lösung purpurn; durch Uebersättigen des Alkalis mit einer Säure fällt ein röthlich gelber Niederschlag, während die Flüssigkeit beinahe farblos wird. Ammoniak verändert die Farbe der Lösung in eine blutrothe; sie wird beim Kochen nicht verändert, auch bildet sich beim Uebersättigen mit einer Säure

weder vor noch nach dem Kochen ein Niederschlag. Kalk und Barytwasser geben in einer Lösung von Rubian dunkelrothe Niederschläge, die sich in reinem Wasser mit dunkelrother Farbe lösen. Magnesia macht die Lösung dunkelroth; die Lösung enthält Magnesia. Die Carbonate des Kalks und Baryts bringen keine bemerkbaren Veränderungen hervor. Thonerdehydrat wird in einer Lösung von Rubian braungelb; bei hinreichender Menge von Thonerde wird die Flüssigkeit farblos. Eisenoxydhydrat wirkt auf ähnliche Weise. Kupferoxyd entfernt auch grösstentheils das Rubian aus der Lösung. Alkalische Auflösungen des Rubians reduciren Silber- und Kupfersalze nicht, wohl aber die Goldsalze. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt das Rubian, schwillt sehr auf, brennt mit Flamme, hinterlässt Kohle und nach vollständigem Verbrennen dieser, Asche.

In einer Röhre allmählich erhitzt, wird es zersetzt; bei 130° C. verliert es Wasser und verwandelt sich in eine Substanz, welche ich später beschreiben werde. Noch weiter erhitzt, entwickelt es orangegelbe Dämpfe, welche sich an den kälteren Theilen des Gefässes zu einer hauptsächlich aus Alizarin bestehenden krystallinischen Masse verdichten. Das Rubian kann nicht als ein Farbstoff im gewöhnlichen Sinne des Wortes angesehen werden. Es ertheilt den gebeizten Stoffen kaum eine Farbe, wenn man auf gewöhnliche Weise zu färben sucht; nur die Alaunbeize wird hellorange, die Eisenbeize hellbraun.

Zusammensetzung des Rubians. Da das Rubian jederzeit, auf welche Weise es auch bereitet sein mag, eine Asche meistens von kohlensaurem Kalk hinterlässt, so musste bei der Analyse darauf Rücksicht genommen werden.

Die Analyse gab mir folgende Resultate:

I. 0,3880 Grm Rubian, durch Schwefelsäure gereinigt, bei 100° C. getrocknet, lieferte beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,7210 Grm. Kohlensäure und 0,1745 Wasser.

II. 0,4780 Grm. desselben Präparates lieferte 0,8865 Kohlensäure und 0,2180 Wasser.

III. 0,4755 Grm. desselben Präparates lieferte 0,8835 Kohlensäure und 0,2180 Wasser.

0,1690 Grm. hinterliess beim Einäschern 0,0130 Grm. = 7,69% Asche.

IV. 0,3910 Grm. Rubian, durch essigsaures und basisch essigsaures Bleioxyd gereinigt, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gab 0,7455 Grm. Kohlensäure und 0,1880 Wasser.

0,4050 Grm. desselben Präparates hinterliess 0,0215 Grm. = 5,3% Asche.

V. 0,4235 Grm. Rubian, auf dieselbe Weise wie I. bereitet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,7890 Grm. Kohlensäure und 0,2020 Grm. Wasser.

0,640 Grm. dieses Präparates hinterliess 0,0465 Grm. Asche = 7,26%.

VI. 0,4390 Grm. Rubian, wie IV. bereitet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gab 0,8370 Grm. Kohlensäure und 0,2120 Wasser.

0,8400 Grm. dieses Präparates hinterliess 0,044 Grm. Asche = 5,23%.

Diese Zahlen entsprechen nach den nöthigen Correctionen wegen der Asche folgenden Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	54,89	54,79	54,89	54,90	54,78	54,84
Wasserstoff	5,41	5,48	5,51	5,64	5,71	5,66
Sauerstoff	39,70	39,73	39,60	39,46	39,51	39,50

Das Rubian enthält keinen Stickstoff. Beim Verbrennen mit Kupferoxyd, Auffangen des Gases über Quecksilber, wird jenes von Aetzkali vollständig absorbirt. Beim Verbrennen mit Natronkalk erhielt ich nur eine sehr geringe Spur von Platinsalmiak. Meine frühere Angabe, die ich zufolge eines unreinen Rubians machte, dass Stickstoff ein Bestandtheil desselben sei, muss demnach berichtigt werden.

Aus obigen Analysen lässt sich folgende Zusammensetzung ableiten:

	Aeq.		Berechnet.
Kohlenstoff	56	336	55,08
Wasserstoff	34	34	5,57
Sauerstoff	30	240	39,35
		610	100,00

Die Verbindung mit Bleioxyd, welche allein zur Bestimmung des Atomgewichts angewandt werden konnte, wurde durch Auflösen des Rubians in Alkohol, Zufügen von essigsaurem Bleioxyd und Fällen mit ein wenig Ammoniak, so dass noch ein

Ueberschuss von Rubian blieb, gebildet und mit Alkohol ausgewaschen. Ihre Bereitung durch Fällung einer wässrigen Lösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd bietet beim Filtriren grosse Schwierigkeiten dar. Die Flüssigkeit läuft langsam durch das Filter, dieses verstopft sich, und der Niederschlag zersetzt sich allmählich. Ihre Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,3670 Grm. bei 100° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gab 0,3520 Kohlensäure und 0,0875 Wasser.

0,336 Grm. gab 0,2390 schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,444 Grm. eines anderen Präparates mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gab 0,419 Kohlensäure und 0,1115 Wasser.

0,432 Grm. gab 0,310 schwefelsaures Bleioxyd.

III. 0,4635 Grm. desselben Präparates gab 0,445 Kohlensäure und 0,105 Wasser.

0,5405 Grm. gab 0,388 schwefelsaures Bleioxyd.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung:

	Aeq.		Berechnet.	I.	II.	III.
Kohlenstoff	56	336	26,25	26,15	25,73	26,18
Wasserstoff	34	34	2,65	2,64	2,87	2,51
Sauerstoff	30	240	18,76	18,89	18,62	18,51
Bleioxyd	6	670	52,34	52,32	52,78	52,80
		1280	100,00	100,00	100,00	100,00

Hieraus geht hervor, dass das Bleioxyd in Verbindung mit dem Rubian kein basisches Wasser ersetzt.

In einer spätern Abhandlung werde ich die verschiedenen Zersetzungsproducte des Rubians mittheilen.

XCIX.

Notizen.

1) *Ueber das Meerwasser.*

Von G. J. Mulder.

(Auszug aus *Scheikundige Onderzoekingen 6de Deel 1de Stuck.*)

Das Meerwasser der verschiedensten Gegenden enthält immer dieselben Bestandtheile. Die Verschiedenheit in der Menge derselben ist nur äusserst gering und wird durch gewisse ört-

liche Verhältnisse, durch den Untergrund des Meeres, durch die Verdünnung des Meerwassers an den Küsten und Mündungen der Flüsse durch Flusswasser, dann durch Regenwasser, durch Eismassen in den Polargegenden bedingt. Die grosse Uebereinstimmung in der Zusammensetzung des Meerwassers zeigt sich in den specifischen Gewichten der verschiedenen Sorten desselben; bei 28 Sorten von Meerwasser, welche auf einer Reise von Java nach den Niederlanden unter den verschiedensten Längen- und Breitegraden geschöpft waren, betrug bei 54° F. die grösste Dichte 1,02891 und die geringste 1,02711.

Das Flusswasser hat auf die Zusammensetzung des Meerwassers nur einen sehr geringen Einfluss, wie sich aus der Vergleichung des Salzgehaltes des Meerwassers mit dem des Flusswassers leicht ersehen lässt. Mulder fand in 5000 Theilen Flusswasser aus den Niederlanden 1 Theil Salze, während in derselben Menge Meerwasser 185 Theile vorkamen; es kann demnach das Meerwasser der Küsten oder der Flussmündungen nur als eine mehr oder minder verdünnte Auflösung der nämlichen im Meerwasser vorhandenen Salze angesehen werden.

Wenn die Analysen des an den verschiedensten Orten des Oceans geschöpften Meerwassers mit einander verglichen werden, so finden sich meistens nur scheinbare Abweichungen, die besonders durch die verschiedenen Ansichten über die Gruppirung der Bestandtheile hervorgerufen werden. Die Analysen nach ein und demselben Maasstabe umgerechnet, zeigen eine ziemlich grosse Uebereinstimmung. Um die Umrechnung der in der folgenden Tabelle enthaltenen Meerwasser-Analysen, welche von verschiedenen Chemikern angestellt wurden, zu rechtfertigen, diene Folgendes.

Die Anwesenheit des Chlornatrium im Meerwasser bedarf nicht des Beweises; dass der Kalk mit der Schwefelsäure, und die nach der Sättigung des Kalkes übrig bleibende Schwefelsäure mit der Magnesia verbunden ist, habe ich in einer früheren Abhandlung nachgewiesen *). Kommt mehr Magnesia vor, als durch Schwefelsäure gesättigt werden kann, so muss sie als Chlormagnesium vorhanden sein. Ueber die Hauptbestandtheile des

*) Nederlander, 22 Arr. 1851 bijvoegsel und de Afkoop van het ·radeerwerk, p. 49.

Meerwassers, Chlornatrium, schwefelsauren Kalk, schwefelsaure Magnesia und Chlormagnesium kann demnach keine weitere Meinungsverschiedenheit entstehen.

Anders verhält es sich mit dem Kalium; die einen nehmen an, dass es als Chlorklium, die andern, dass es als schwefelsaures Kali vorhanden ist. Aus folgendem Grunde entscheide ich mich für das Chlorkalium. Wenn schwefelsaure Magnesia und Chlorkalium gemeinschaftlich in Wasser gelöst und eingedampft werden, so scheiden sich beim Abkühlen Krystalle von schwefelsaurer Magnesia und nicht von schwefelsaurem Kali aus. Gleichwohl bilden sich beim Verdampfen der Mutterlauge des Meerwassers Krystalle von schwefelsaurer Magnesia, Kochsalz, von einem Doppelsalze von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Magnesia und einem Doppelsalze von Chlorkalium mit Chlormagnesium.

Die Kieselsäure ist ohne Zweifel mit Kali oder Natron verbunden; die Phosphorsäure kommt, da Magnesia und Ammoniak im Meerwasser vorhanden ist, als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia vor.

Sind phosphorsaurer Kalk, kohlensaurer Kalk oder kohlensaure Magnesia im Wasser enthalten, so werden diese Erden durch die vorhandene freie Kohlensäure in Auflösung erhalten. Das Brom und das Jod wird stets als an Magnesia gebunden gedacht.

Folgende Tabelle enthält zur Vergleichung verschiedene Meerwasser-Analysen.

Bestandtheile
in 100 Theilen der wasserfreien Salze des Wassers vom Atlantischen Ocean und der Nordsee.

	Guming, L. Mulder, Vlaanderen*).	Backs.	Mulder.	Dumenil.	Murray.	Clemm.	Schweitzer.	Calamai.	Regnault.	von Bibra.					Figuier und Mialhe.	Riegel.
Chlornatrium	78,5	77,4	80,3	80,8	81,8	78,0	76,7	78,9	76,5	78,0	78,9	76,7	77,5	74,8	78,9	75,2
Chlormagnesium	9,4	9,2	11,9	8,0	8,0	7,6	10,4	8,6	10,2	6,2	5,9	8,5	7,7	10,6	8,6	9,0
Schwefelsaure Magnesia	6,4	6,5	4,8	7,7	7,0	6,5	6,5	7,7	6,5	5,1	5,2	5,1	5,4	5,1	7,7	6,0
Schwefelsaurer Kalk	4,4	3,6	1,6	1,8	3,2	3,7	4,0	3,7	4,0	5,8	4,4	4,6	4,9	4,7	3,7	7,6
Chlorkalium	1,0	3,3	1,0	1,3		4,2	2,2	0,25	2,0	4,1	4,3	4,0	3,3	3,8	0,25	0,9
Brommagnesium	0,17						0,1	0,4	0,1	0,8	1,3	1,1	1,2	1,0	0,4	0,5
Kohlensaurer Kalk	0,04						0,1	0,4	0,1						0,4	0,5
Kieselsäure	0,009		0,4	0,4											0,05	
Ammoniak	0,13															

*) Diese Analyse ist aus dem Mittel mehrerer sehr übereinstimmenden Analysen, die in Mulder's Laboratorium angestellt worden, berechnet.

Die grösseren Abweichungen in den Mengen einiger Bestandtheile, wie z. B. des Chlorcalciums, können wohl auch den Gebrechen der Analyse zugeschrieben werden. Im Allgemeinen lässt sich aber die unveränderliche Zusammensetzung der Salze des Meerwassers erkennen.

---

2) Darstellung von schwefelsaurem Natron aus Kochsalz.

Die im vorigen Hefte (LV, 484) beschriebene Methode der Zersetzung des Kochsalzes durch Eisenvitriol ist bereits in Mitscherlich's Lehrbuch der Chemie, 4te Aufl., 1847, Bd. 2, 58, kurz beschrieben. Sie wird zu Schöningen angewendet.

---

3) Ueber die Vertheilung des Mangans.

Das sehr häufige Vorkommen von Kieseln und Rollsteinen in den Strömen Amerikas, welche mit einer glänzenden Schicht von Braunstein überzogen sind, ist schon von vielen Beobachtern angemerkt, auch J. Davy hatte dasselbe in England gefunden (*Edinb. new phil. Journ. Jul. 1851*), und so nahe wie der Erklärungsgrund liegt, so suchte doch D. Wells*) die Quelle des Mangans auf. Er liess durch Herrn J. Hague eine Analyse von einem in der Nähe von Nahant vorkommenden etwas zersetzten Felsen machen, und fand, dass hierin eine grosse Menge Mangan vorhanden sei. Die Analyse ergab

$\dddot{Si}$	52,17
$\bar{\dddot{Fe}}$	9,78
$\bar{\dddot{Mn}}$	26,72
$\bar{\dddot{Al}}$	8,43
$\dot{Ca}$	0,37
$\dot{Mg}$	0,60
$\dot{H}$	2,02

Ueber die Form, unter welcher das Mangan in Lösung gehe, macht sich der Verf. folgende Vorstellung: Die aus Sümpfen und Torfmooren über jene Felsen rinnenden Gewässer bringen

---

*) *Sillim. Americ. Journ. January 1852. Vol. XIII. p. 9.*

Quellsäure, Humussäure u. dgl. mit und lösen kohlensaure Kalkerde und Manganoxydul auf. Wenn sie dann Wasserfälle bilden, so kommen sie hier vielseitig mit der Luft in Berührung, und das Manganoxydul oxydirt sich höher. Daher kommt es auch, dass die Rollsteine unterhalb der Katarakte besonders reich jenen Braunsteinüberzug besitzen, z. B. an einigen Stellen des Flusses Merrimac. (Wir erinnern an die häufige Erwähnung dieser Erscheinung in Rob. Schomburg's Reise in Guiana).

---

4) *Ueber die Anwendung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia als Düngemittel.*

Von Isidore Pierre.

(Compt. rend. XXXIV, 189).

Aus den Resultaten meiner Versuche geht folgendes hervor:

1. Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in Dosen von 150 und 300 Kilogrammen auf die Hectare angewendet, hat auf die Getreideernten eine sehr deutliche, günstige Wirkung geäussert.

2. Uebrigens scheint ihre Wirkung unter allen ähnlichen Mitteln auf die Felder sichtbarer zu sein, welche durch zu oft wiederholten Anbau von Cerealien erschöpft zu werden beginnen*).

3. Eine der beständigen Wirkungen der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde auf die Getreideernten ist die bemerkbare Zunahme des specifischen Gewichts der Körner; diese Zunahme belief sich bei einigen meiner Versuche bis auf 3 p. C.

4. Das nämliche Phosphat beim Buchweizen mit einer Dose von 250—500 Kilogrammen auf die Hectare und auf einer sehr mittelmässigen Qualität von Erde angewendet, rief sehr bemerkbar verschiedene Resultate hervor: die Samenernte überstieg das Sechsfache, die Strohernte das Dreifache.

---

*) Zufolge der Analysen von Boussingault, Berthier, Payen, Peligot, Johnston u. s. f. weiss man, dass gerade die Cerealien dem Boden die grösste Menge von Phosphat entziehen.

5) *Ueber das Doppelsalz aus chromsaurem Kali und Quecksilbercyanid.*

Rammelsberg hat früher (Pogg. Annal. XLII, p. 145) die Zusammensetzung eines Doppelsalzes mitgetheilt, welchem er die Formel $2\dot{K}\dddot{Cr}+3HgCy$ giebt. Diese Zusammensetzung erklärten Poggiale und Gmelin für unwahrscheinlich und gaben statt deren $\dot{K}\dddot{Cr}+2HgCy$. Hiergegen verwahrt sich nun Rammelsberg (Pogg. Annal. LXXXV, 145) indem er die Resultate neuer Analysen mittheilt, welche mit seinen früheren übereinstimmen.

	1.	2.	3.	4.	Nach der Rechnung ($2\dot{K}\dddot{Cr}+3HgCy$)
Kali	17,281	15,78	17,29	17,36	16,45
Chromsäure	17,597	17,10	18,66	19,29	17,56
Quecksilber	51,136	50,68	48,79	50,40	52,38

1. ist die frühere Analyse;

2. und 3. Doppelsalz aus verschiedenen Auflösungen, in welchen 1 Th. chromsaures Kali mit 3 Th. und mit 2 Th. Quecksilbercyanid gemischt waren. In 2 wurde die $\dddot{Cr}$ als $\dddot{\overline{Cr}}$, in 3 als $\dot{Ba}\dddot{Cr}$, das $\dot{K}$ als $\dot{K}\dddot{S}$ und Hg als HgS bestimmt.

---

6) *Ueber Auffindung des Weizenmehls im Roggenmehl.*

(Poggend. Annal. LXXXV, 161).

Es beruht die Erkennbarkeit des Weizenmehls im Roggenmehl auf der Unlöslichkeit des Weizenklebers, während der Kleber des Roggens in Wasser löslich ist. Um in kurzer Zeit eine Prüfung verfälschten Roggenmehls anzustellen — denn das war die Absicht des Herrn Steuerraths Bamihl bei Anwendung dieser Methode — nimmt man grobe Weizenkleie, welche durch 72stündiges Einweichen in Wasser von Kleber und Mehl befreit ist, und knetet dieselbe mit dem zu untersuchenden Mehl zusammen. Diesen Teig behandelt man zwischen den Händen mehrmals mit wenig kaltem Wasser und spült dadurch das Mehl und etwaigen Roggenkleber weg. Der Weizenkleber aber bleibt in der Kleie hängen und lässt sich von dieser durch fortgesetztes

Reiben zwischen den Händen entfernen. Bei diesem Versuch wendet man $^2/_3$ eines gehäuften Theelöffels von der Kleie und einen gehäuften Theelöffel von dem zu untersuchenden Mehl an; er gelingt aber nur, wenn in der Mischung der beiden Mehle das Weizenmehl vorherrschend ist. Ist das nicht der Fall, so nimmt man 1 Loth des zu prüfenden Mehls, vermischt dieses mit zwei gehäuften Theelöffeln Weizenkleie und dem erforderlichen Wasser zu einem compacten Teig und knetet diesen in einem doppelten Beutel aus feinster seidener Gaze so lange unter Wasser, bis dieses nicht mehr milchig abläuft. Die ausgedrückten Beutel werden dann von einander getrennt und man findet, wenn nur Roggenmehl oder letzteres in überwiegender Menge vorhanden war, in der Kleie, die sich im innersten Beutel befindet, keinen Kleber. Ist aber das Entgegengesetzte der Fall, so findet man Kleber in der Kleie und zwischen den beiden Beuteln. Bei reinem Weizenmehl bleibt der meiste Kleber in der Kleie und nur wenig ist zwischen den Beuteln, bei gleichen Theilen Weizen- und Roggenmehl sondert sich der meiste Kleber ($^2/_3$) zwischen den Beuteln ab, bei $^7/_8$ Weizen- und $^1/_8$ Roggenmehl ist es umgekehrt. Bei allen diesen Versuchen war in Gemischen aus Roggen- und Weizenmehl bei Gehalt von $^1/_8$, ja selbst bei $^1/_{12}$ und $^1/_{16}$ Weizenmehl der Kleber noch deutlich zu erkennen.

---

7) *Parkes's Methode, das Silber aus silberhaltigem Werkblei mittelst Zink zu extrahiren.*

1850 nahm A. Parkes ein Patent auf eine Methode, das Silber aus dem Werkblei dadurch auszuziehen, dass er das Blei schmilzt und dann mit geschmolzenem Zink vermischt, welches letztere sich mit dem Silber verbindet. Ein zweites Patent von 1851 bezieht sich auf Verbesserungen dieser Methode, welche darin bestehen, dass man je nach dem Gehalt des Werkbleies an Silber verschiedene Mengen von Zink anwendet. Die Mengen sind:

Auf 1 Tonne Werkblei, welche 14 Unzen Silber enth., 22,4 Pfd. Zink,
„ 1 „ „ „ 21 „ „ „ 33,6 „
„ 1 „ „ „ 28 „ „ „ 44,8 „
u. s. w.

Wenn das Werkblei geschmolzen und auf die Temperatur des schmelzenden Zinkes gebracht worden ist, bringt man das Zink hinein, mischt gut und lässt dann das mit dem Silber verbundene Zink sich an die Oberfläche begeben, wo es erstarrt und vom Bleibade abgenommen werden kann. Das entsilberte Blei enthält etwas Zink. Man lässt es in einem Flammenofen laufen und erhitzt es bis das Zink oxydirt ist und sich an die Oberfläche begeben hat. Das Blei wird dann abgelassen. Diese Operation fordert 2—2¼ Stunden bei 3 Tonnen Blei mit 25—30 Quadratfuss Oberfläche.

Um das Silber von Zink und Blei zu trennen, wird die Legirung erst durch schwaches Erhitzen in einem eisernen, im Boden durchlöcherten Kessel, wobei Blei abfliesst, concentrirt. Die concentrirte Legirung wird dann erhitzt, um das Zink zu oxydiren. Durch Salzsäure oder Schwefelsäure entfernt man das Oxyd und das Silber bleibt zurück. Auch kann das Zink in thönernen Retorten abdestillirt werden. Das zurückbleibende Silber wird durch Cupellation gereinigt.

(Mechan. Magaz. 1852, No. 1482.)

---

8) *Analyse eines Speichelsteins.*

(Rendiconto de Acad. etc. di Napoli. Tom. VIII, p. 102.)

Semmola theilt die Analyse eines Speichelsteins mit, welche als Resultat die Zusammensetzung

72,5 p. C. phosphorsauren Kalk,
27,5 „ thierische Stoffe und Wasser und Spuren von Eisenoxyd

geliefert hatte und macht dazu folgende Bemerkungen:

1. Der Hauptbestandtheil menschlicher Speichelsteine scheint fast immer phosphorsaure Kalkerde zu sein, und in den wenigen Fällen, wo kohlensaurer Kalk vorherrscht, scheint Zersetzung von organischen Säuren jenem Kalksalz den Ursprung verliehen zu haben.

2. Bei Thieren, namentlich beim Pferd, ist in den Speichelsteinen der kohlensaure Kalk vorherrschend.

---

9) Bleilasur (Linarit) aus Nassau.

Von Dr. F. Sandberger.

Bei dem Aufräumen einer alten Halde, die besonders aus Zinkblende, Eisenspath, Kupferkies und Bleiglanz bestand, fanden sich stellenweis mit grünlich gefärbten Gypskrystallen auf der Oberfläche der in Zersetzung begriffenen Erzstücke schöne lasurblaue, glasglänzende, 1—1½''' grosse Krystalle des klinorhombischen Systems. Sie gaben vor dem Löthrohr Bleibeschlag und stahlgraues Metallkorn, mit Soda eine rothgelbe, schwefelhaltige Schlacke, in der Glasröhre Wasserbeschlag. Mit Ammoniak behandelt zerfielen sie in ein weisses Pulver ($\dot{P}b\dddot{S}$) und eine blaue Auflösung, aus welcher durch Eisen Kupfer gefällt wurde. Eine quantitative Analyse scheint der Verfasser nicht gemacht zu haben.

---

10) Goldlager in Australien.

Das muthmaassliche Vorhandensein der Goldlager in Australien, die jetzt ausgebeutet werden, hatte schon W. B. Clarke vorausgesagt, denn er empfahl, gestützt auf seine geologischen Untersuchungen, eine Nachforschung im Meridian von 149°, wo das Gold wirklich gefunden ist. Clarke macht darauf aufmerksam, dass gerade 90° westlich von den australischen Goldlagern die des Urals, und 90° westlich von diesen die californischen sich finden. (Sillim. Americ. Journ. XIII, 118.)

Literatur.

Lehrbuch der Krystallkunde oder Anfangsgründe der Krystallographie, Krystallophysik und Krystallochemie. Ein Leitfaden beim Studium der Chemie und Mineralogie von C. F. Rammelsberg, Dr. u. Prof. etc., zu Berlin. Mit 250 in d. Text eingedr. Holzschnitten und 3 lith. Tafeln. Berlin 1852, Verlag von P. Jeanrenaud (A. Förstner'sche Buchhndlg.). gr. 8. 236 S. (2 Thlr. 20 Sgr.)

Druckfehler.

Im 3ten Hefte p. 186 d. Bandes (Verdeil's Abhndlg.) Z. 12 v. u. statt Schwefelbarium l. Schwefelkupfer.

Z. 11 v. u. statt schwefelsaurem l. lungensaurem.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.







